中国读本

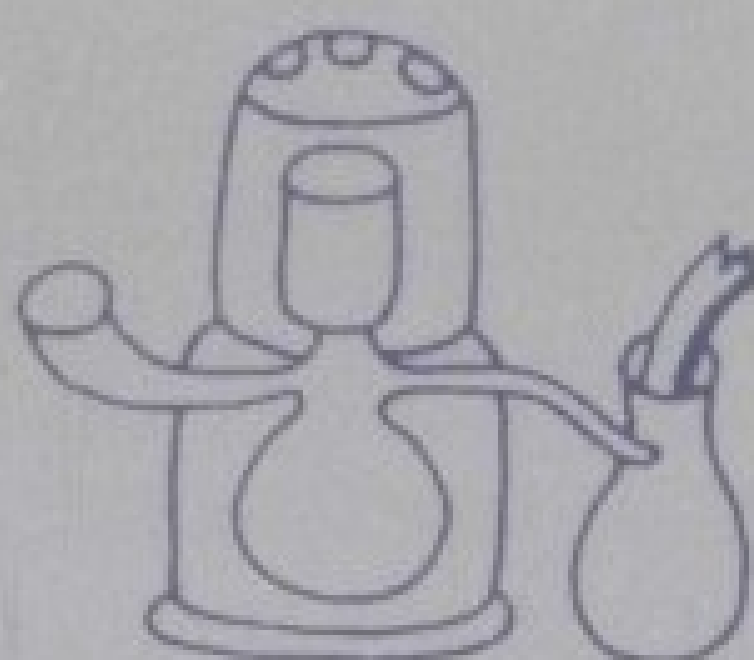


# 中国古代化学

赵匡华 著

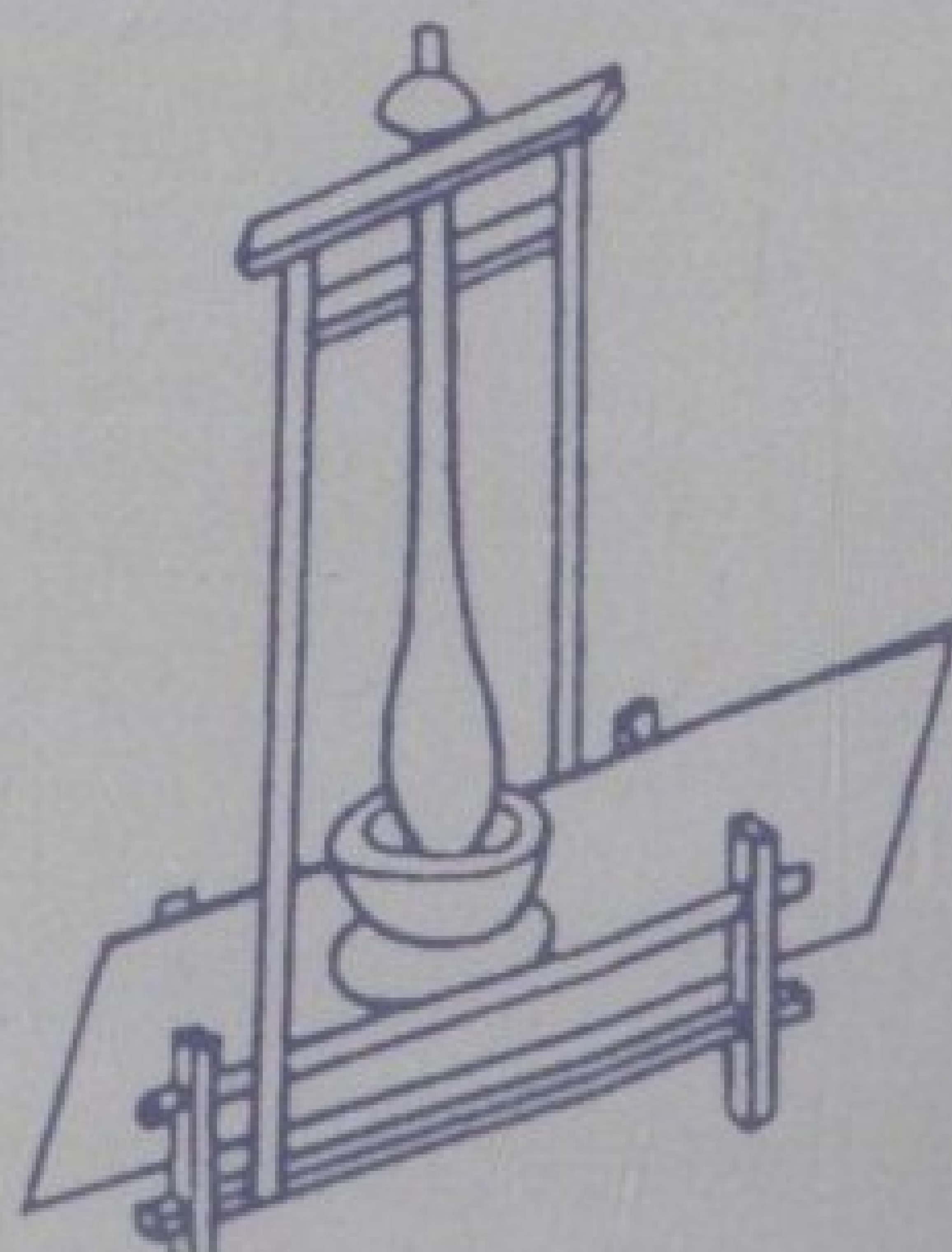
中国是世界上文明发达最早的国家之一，各民族的祖先共同创造了灿烂的古代科学文化，在化学领域中也曾有过广泛的开拓，虽然当时没有形成独立的学科，但也产生了不少意义重大的创造发明。











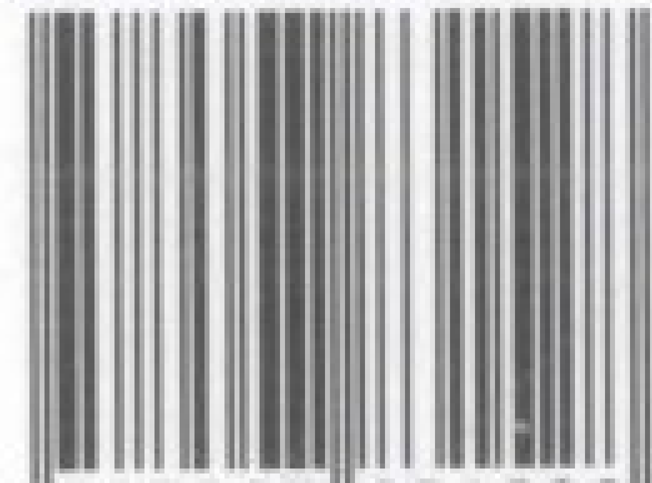
中国国际广播出版社

中国读本

# 中国古代化学

赵匡华 著

中国国际广播出版社


ISBN 978-7-5078-3152-8
9 787507 831528 >
定价：16.00元

**图书在版编目（CIP）数据**

中国古代化学 / 赵匡华著. —北京：中国国际广播出版社，2010.1
（中国读本）
ISBN 978-7-5078-3152-8

Ⅰ.①中…　Ⅱ.①赵…　Ⅲ.①化学史—中国—古代
Ⅳ.①06-092

中国版本图书馆CIP数据核字（2009）第230813号

中国古代化学

| | |
|---|---|
| 著　　者 | 赵匡华 |
| 责任编辑 | 张　婧 |
| 版式设计 | 国广设计室 |
| 责任校对 | 徐秀英 |
| 出版发行 | 中国国际广播出版社（83139469　83139489[传真]） |
| 社　　址 | 北京复兴门外大街2号（国家广电总局内）<br>邮编：100866 |
| 网　　址 | www.chirp.com.cn |
| 经　　销 | 新华书店 |
| 印　　刷 | 北京广内印刷厂 |
| 开　　本 | 640×940　1/16 |
| 字　　数 | 80千字 |
| 印　　张 | 10 |
| 印　　数 | 5000册 |
| 版　　次 | 2010年1月 北京第一版 |
| 印　　次 | 2010年1月 第一次印刷 |
| 书　　号 | ISBN 978-7-5078-3152-8/TQ·1 |
| 定　　价 | 16.00元 |

# 目　录


序　言 ………………………………………………………… 1

第一章　中国古代烧陶制瓷中的化学成就 ………………… 7

一　中国制陶工艺的演进和化学成就 …………………… 8

二　中国的古瓷及其化学成就 ………………………… 21

三　中国古代独立创制的玻璃 ………………………… 34

第二章　中国古代冶金中的化学成就 ………………… 39

一　铜和青铜冶炼中的化学 ………………………… 40

二　中国古代首创的胆水冶铜 ………………………… 47

三　黄铜与金属锌的冶炼 ……………………………… 49

四　中国古代独特的两种白铜 ………………………… 54

五　中国古代多种多样的钢铁冶炼工艺 ……………… 57

第三章　中国炼丹术和制药学中的化学成就 ………… 65

一　漫谈中国炼丹术的理论思考 ……………………… 68

二　中国炼丹术中的实验设备 ………………………… 75

三　中国古代丹药化学的成就 ………………………… 81

四　硝石、硫磺与火药的发明 ………………………… 89

第四章　中国古代盐和糖的化学工艺 ………………… 99

一　中国古代对食盐的开采与加工 …………………… 100

二　中国古代的饴糖与蔗糖加工 ……………………… 113

**第五章　中国古代酿造化学的成就** …………………… 123
　一　中国古代的酿酒化学 ………………………………… 124
　二　中国古代醋和酱的酿造化学 …………………………… 132
**第六章　中国古代的染料与色染的化学成就** …………… 141

# 序　言

中国是世界上文明发达最早的国家之一，4000 多年前就发明了文字。这个由 50 多个民族组成的大家庭，由于各民族的祖先世世代代辛勤劳动、艰苦奋斗，共同努力创造了灿烂的古代科学文化，为全人类的文明与进步，做出了巨大的贡献。在化学领域中也曾有过广泛的开拓，奉献出了才智，做出了不少意义重大的创造发明。

在古代，化学还没有成为一门独立的学科（近代化学科学是在 18 世纪末到 19 世纪初才奠定基础。19 世纪以后才逐步传入我国），当然更没有现代化学科学研究的模式。人们只是通过社会实践，在与自然界打交道的过程中，先是偶然接触到各种化学变化，逐渐了解它，利用它，并在利用它的过程中，逐步提高了对它的理解，并又进一步较自觉地扩大对它的利用。所以古代的化学就是人类利用化学变化，运用化学常识来创造物质力量的一种活动，以提高生产技能，改善物质生活条件。所以古代化学往往又称作古代工艺化学或古代实用化学。在那时，对化学变化的利用，其意图、目的一般有两个方面：其一是创造新物质，自然界原来没有的许多东西，人们可以通过化学变化有意识地进行创造，例如陶瓷、钢铁、纸张、某些医药就是自然界中不存在的，而人类不断总结经验，逐步都把它们大量地制造出来了。另一方面是利用伴随化学变化同时而发

生的某种作用和力量，例如燃烧柴薪、煤炭、石油可以获得大量的热能，可用来煮饭、取暖或再用于化学加工；火药的爆炸反应可以产生巨大而迅猛的破坏力量，既可用来攻击敌人，又可用来爆破，开矿修路。因此，所谓古代的化学成就概括说就是那时的人类在这两个方向上利用化学变化所取得的物质成果，所做出的创造发明以及他们总结出的经验和知识，当然也包括他们所初步摸索到的一些化学变化的规律，即原始的化学思想。

我国各民族的祖先大约在距今 50 万年到 100 万年前，或早或晚地掌握了火，即开始利用火，并学会了敲石取火、钻木取火。这可是人类进步史上一件划时代的大事，它是人类有意识地利用化学变化的开端。

大约在距今一万年到七千年的时候，我们的祖先在使用火经历了几十万年以后，摸索到了烧陶的技术。这种人工的制品可算是人类用化学手段制造出的第一种自然界不存在的物质。他们用陶制作了贮水器、提水器、贮粮器、煮食器，推动了农业的发展，开始过起了比较安稳的定居生活。

接着，我们的祖先又逐步学会用陶质的坩埚熔炼金属铜和青铜，步入了使用金属的时代；与此同时，他们又逐步学会利用陶釜和曲蘖（niè）来酿造粮食酒，开始利用自然界微生物的发酵化学过程。在此基础上，冶炼铅、锡、汞、白银、生铁、钢、锌以及一些合金的冶金化学工艺陆续出现了；酿醋、制饴、造酱、作酪等等发酵食品化学工

艺也都取得了成功；而在制陶的基础上，我国的先民又扩大利用这种化学手段首创了制瓷工艺，那些幽雅、瑰丽的瓷品，很快蜚声中外，成为我国古代文明和民族艺术的象征。此外，他们在追求物质生活的同时，也在不断美化和丰富自己的精神生活。他们寻求到了许多颜料和染料，用来美化服饰、器物、建筑，于是发明了矿物颜料和植物染料的化学加工，并在色染和漂洗过程中逐步利用了化学手段，例如媒染和造胰。而为了更有效、更广泛地传播文化知识，我们的祖先又在世界上最早地发明了造纸术。

我国先民在广泛利用化学手段改造自然、创造新物质的同时，一些先哲也曾试探对自然界中千变万化的现象做出理论上的解释。他们曾提出："五行学说"，认为水、火、木、金、土是构成万物的五种基本材料，或者说五种基本要素，而这五种要素相互之间又有循环相胜与循环相生的关系；他们还相信，可以把各种事物分为"阳"与"阴"两大类，而阴阳的相互依存与相互制约则是事物发生、发展、消长、转化和产生出新事物的动因。这种统摄一切的"阴阳五行学说"也可以说是中国古代朴素的化学观。

总之，我们的祖先在化学工艺上的广泛探索，极大地推动了生产的发展，而且使自己的生活日益丰富多彩。

当然，他们在试图广泛利用化学变化改造自然的时候，也难免走错了路，发生了偏差，例如他们中的一些人曾试图利用化学手段修炼出可令人长生不死的丹药，兴起过炼丹术活动，最后当然失败了，目标没能实现。但是这种

“误入歧途”也会得到某些有益的教训或意外的收获，例如长生仙丹没能合成，却制造出了许多化学制剂，有一些是祛病疗疾的良药，大大丰富了医药的宝库，并推动了医药化学的发展；由于他们在这项活动中，进行了大量的化学实验，观察到了很多化学变化，又发明了一些化学试验仪器和化学试验的操作方法，这些化学知识和化学制剂后来传到了阿拉伯，又从那里传向了欧洲，终于在 18 世纪被正确地运用，而发展成为近代的化学；特别是他们在付出了很大代价后，发明了火药，这项意外的收获及其以后的发展对人类社会的进步起了难以估量的巨大推动作用。

这就是我国古代化学成就的一个粗线条的轮廓。这本小册子将用史话的笔法，把这些化学成就中最主要的方面做个简要的描述，希望它将激励我们今人，振奋精神，立志图强，建设今天，并创造更壮丽的未来。

# 第一章

# 中国古代烧陶制瓷中的化学成就

中国是世界闻名的陶器古国，瓷器则更是我们祖先的一项伟大发明，被视为中华民族古代文明的象征。其精湛的制作技艺、悠久的发展历史和独有的民族特色以及清幽淡雅、姹紫嫣红的彩釉和彩绘，在世界上都是罕见的。它们既是我国古代灿烂文化的重要组成部分，也是人类文明史上的一个重要研究对象。在陶瓷工艺中，陶土、瓷土的选取与精制、陶瓷的焙烧技艺、各种釉料的选配、釉质烧制的火候与气氛的掌握以及瑰丽色彩的成色机理等一系列问题都与化学有密切的关系。所以，古代陶瓷工艺是早期化学工艺的重要组成部分，其中蕴藏了丰富的原始化学知识，可以说是古代人类探讨化学的先声。

## 一　中国制陶工艺的演进和化学成就

大约在距今一万年前，中华民族的各个文化发源地先后过渡到新石器时代。这时的经济生活已不仅是采集和渔猎，而且出现了原始的农业和畜牧业，人们开始过起较安稳的定居生活。生产的发展与生活的提高都需要更多更好的工具和器皿，如烹饪器、提水器、粮食贮存器以及像纺锤、纺轮之类用石料不便磨制的工具。陶器的发明正适应

了社会生活发展的需求，它的出现也正是新石器时代开始的重要标志之一。陶器是怎样发明的？有各种各样的推测，有人设想：可能是人类先发现了黏土的可塑性，把它捏制成型，做成可爱的动物或崇拜的神灵偶像，一经晒干或偶尔落入篝火中，发现它变硬，不再怕水，于是进一步联想到捏制适用的器皿。又有人认为：最古的生活器皿有用枝条编制的，古代的人为了使其耐火和致密无缝，往往在器内外抹上一层黏土，在使用中，这些器皿一旦被火烧着，木质部分被炭化了，但却发现黏土部分不仅保存了下来，而且变硬，仍可使用，从而得到了制陶的启示。当然，各地区的陶器，其产生的过程也不会完全遵从相同的模式。但无论如何，取得完整的制陶经验，在古代需要经过漫长的岁月。

制陶的原料是黏土矿物，它的主要成分是长石和石英，还有少量的云母和赭土。当人们把黏土坯放入烈火中焙烧，达到一定温度时，泥坯中的这些成分就会起化学反应，生成少量的玻璃相，这些玻璃再把其他成分黏结起来，于是形成一个烧结的整体，一种新的物质。烧结所需的温度与黏土的成分有关，对同一类黏土，焙烧温度越高，当然烧结程度也越大，也更加坚硬。所以原始陶器是人类利用火，通过化学过程改造自然，制造出的第一种自然界不存在的新物质，堪称人类史上的一项伟大创举。

在我国陶器的演进过程中，陆续出现了如下各类型的陶器。

## （一）红陶与彩陶

我国最原始的陶器大约出现于新石器时代的初期。在江西万年县大源仙人洞发现过一个新石器时代早期的洞穴，



泥条盘塑法制陶器
（采自中国历史博物馆编《简明中国历史图册》）

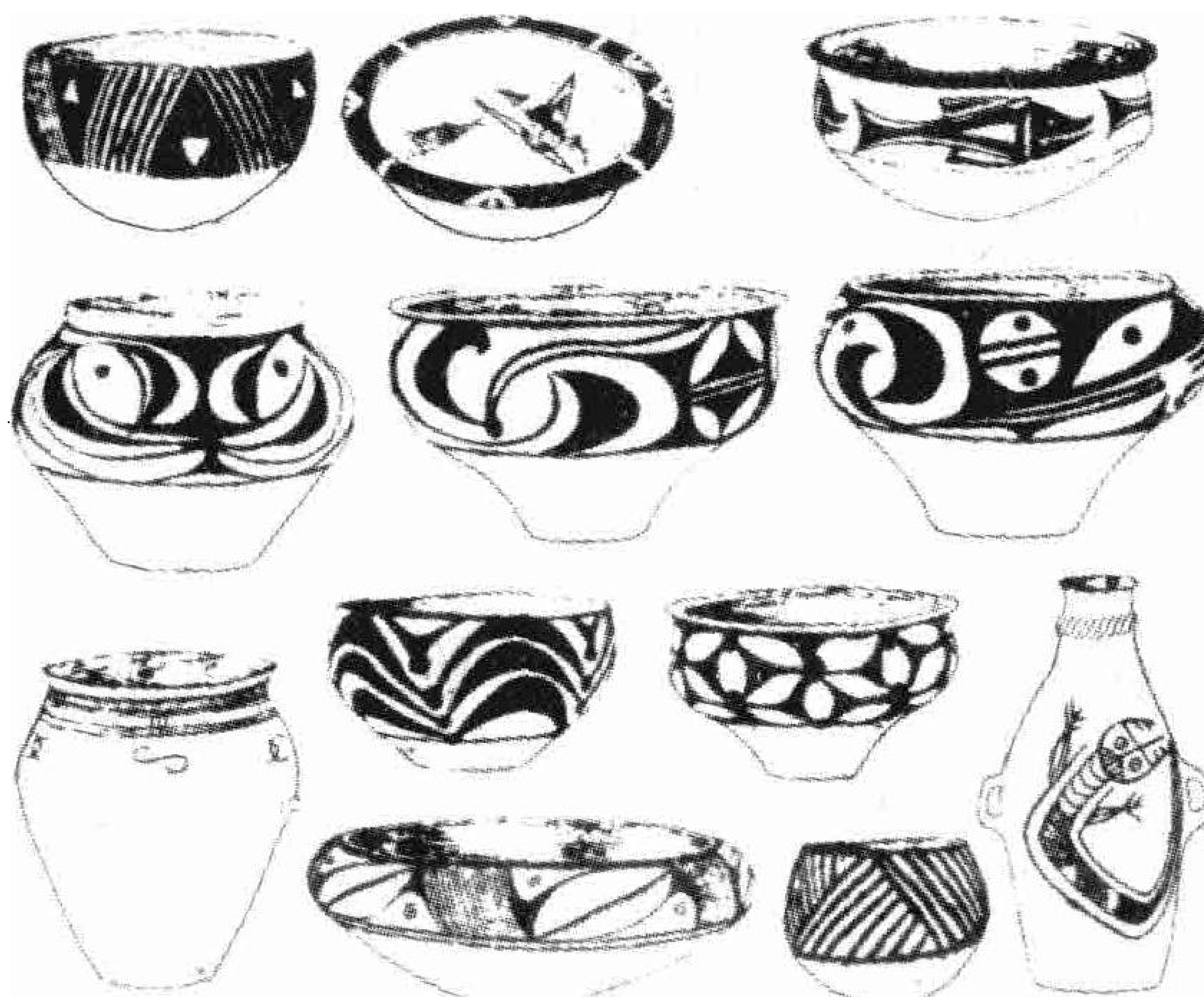
从中发掘出了数十块陶片，质地粗糙，厚薄不均，凹凸不平，混杂着石英砂粒，松脆易碎，胎色以红褐为主，也有局部呈红、灰、黑三色相间杂的，这是火候不匀的体现。这些都说明它们是简单地用手工捏成、以篝火烧制的。河南新郑裴李岗和河北武安磁山也出土过类似的原始陶器。

在大约距今6000多年前，原始陶器进步成为红陶，因为这种陶器的基色是灰红色或红褐色的。它是仰韶文化的代表作。如果把它们与原始陶器对比，可以看出有以下一些进步与特点。其一，质地较细，说明选料时对黏土经过了淘洗和澄滤；其二，厚薄均匀，器皿造型端正，对称性好，



利用陶车制陶器
（采自中国历史博物馆编《简明中国历史图册》）

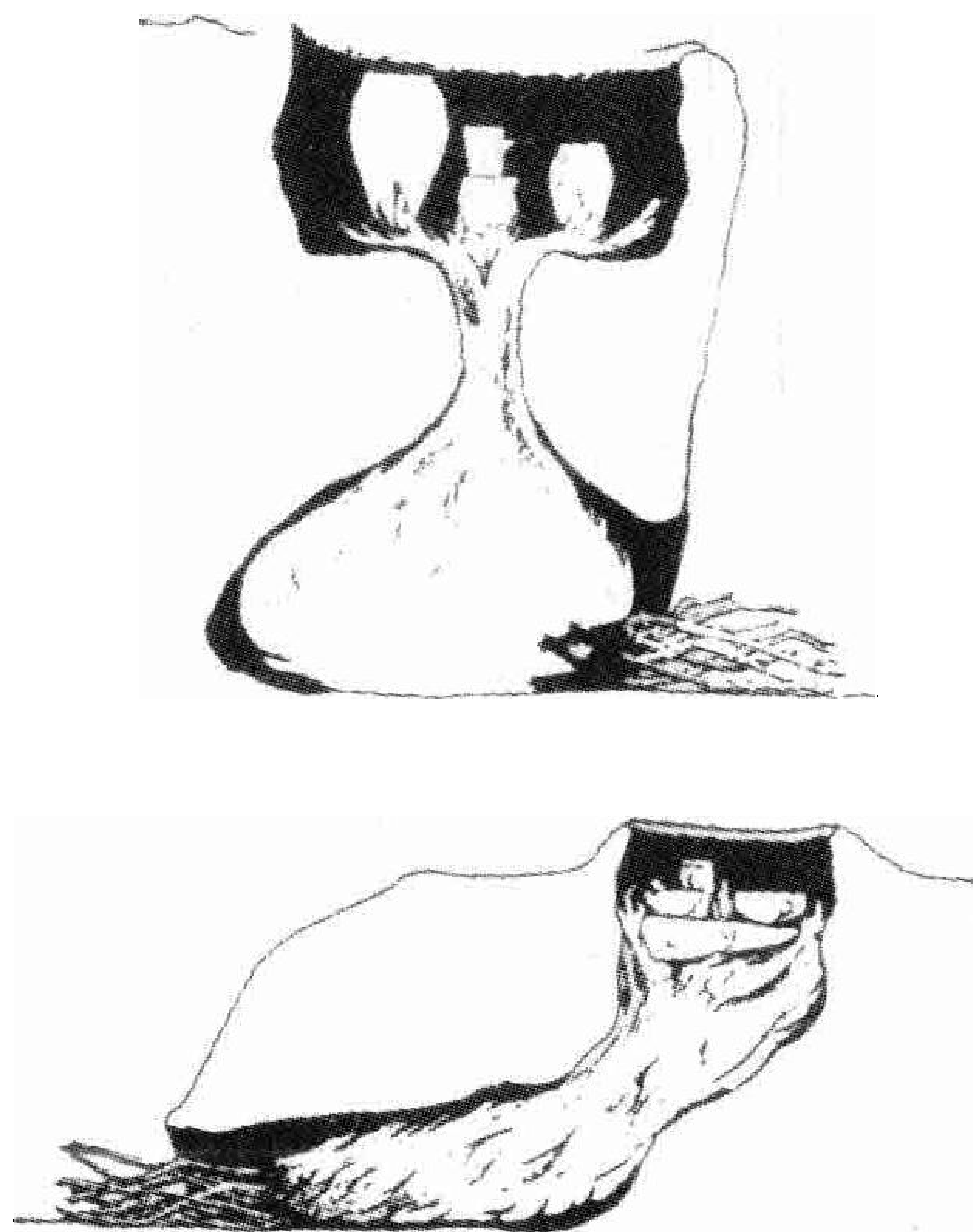
说明在制坯时大概已琢磨出泥条盘塑法和泥条圈塑法；其三，这种陶器上常常有彩绘装饰，那些图案是当时人们生活中某些方面的写照，是研究原始社会生活状况的重要依据，因此也很有历史价值。这种有彩绘的红陶又称为“彩陶”。



各种彩陶
（采自冯先铭等：《中国陶瓷史》，文物出版社）

其涂料经过科学检测，红褐色条纹是用赭石粉，即天然赤铁矿粉着色的；黑褐色是用铁锰矿石粉着色的；白色条纹是用白土（主要成分是硅酸铝）着色的，这是我国先民使用矿物颜料的开端；其四，器物质地均匀，硬度较大，表明焙烧火力均匀，温度达到了900℃以上，所以我国大约在新石器时代的中期已经有了烧制陶器的窑了。

在西安半坡遗址已发现了属于仰韶文化的窑场。当时的陶窑大体可分为横穴窑和竖穴窑两种，而以横穴窑较为普遍。横穴窑的火腔位于窑室的前方，是一个略呈穹形的筒状通道，后部有三条大火道倾斜而上，火焰由此通过火眼达到窑室。窑室平面呈圆形，直径约一米。火眼均匀分布于窑室的四周。竖窑的窑室则位于火膛之上，火膛为口小底大的袋状坑，亦以数股火道通于窑室。当时烧窑的燃料是木柴。这两种窑相比，竖窑较为进步，因窑室内火力均匀。陶窑当然也是经过长时间的改进才逐步完善的。



原始陶窑

（采自冯先铭等：《中国陶瓷史》，文物出版社）

**（二）灰陶与黑陶**

这种陶器的原料仍是细黏土，但色泽黑灰或乌黑。有

的坯体中含有细石英砂，则称为“夹砂灰陶”。那些石英砂很可能是人们有意掺加进去的，因为这样做可以使陶坯在晒干和焙烧过程中不易开裂。

灰陶内外通体呈黑灰色，这是由于陶坯中的铁质在还原气氛中生成了黑色 $Fe_3O_4$ 所造成的。所以陶瓷史家们估计，在灰陶的加工过程中，大概在窑内焙烧完成时为了加快冷却，便封闭窑顶和窑门，并从窑顶徐徐喷水，水与红炭作用可生成水煤气，于是使窑内成为强还原性气氛，而导致了 $Fe_3O_4$ 的生成。与此同时，在灰陶表面往往还被蒙上一层因烟熏而成的炭层，以至乌黑放亮，这种陶则叫“黑陶”。

个别黑陶出现于距今6000年前，但大量黑陶则出现于4000到5000年前，即新石器时代的后期。有的黑陶制作工艺相当精巧，端正秀雅，体型对称性极好，质地非常均匀，壁极薄而坚硬，所以又被誉为“蛋壳陶”、“薄壳黑陶”。1930年在山东章丘县龙山镇城子崖就发掘出了这种黑陶，内壁有明显的圈纹，表明当时已采用了旋转盘式的陶车。所以黑陶被视为龙山文化的代表作，于是龙山文化又被称作“黑陶文化”。

### （三）白陶

这种陶器呈白色，原料是白色黏土，主要成分是硅酸铝，含 $Al_2O_3$ 量格外高，可达30%，所以在900℃烧成时，烧结程度较红陶、黑陶要低，所以出土的白陶完整的极少。这种黏土中 $Fe_2O_3$ 的含量明显地低于其他黏土，因此在焙烧

过程中既不会使陶体变红，也不会使陶体变黑，而总是保持洁白。

白陶的出现较黑陶稍晚，最早的距今4000多年，即龙山文化时期，但大量地制作大约已是殷商时期了。其出现的地点也不普遍，这显然与白土资源有关。由于白土的可塑性好，所以白陶质地坚硬、壁薄。其器壁常以精美的凹凸图案印纹来装饰，很像是利用了经过雕刻的模子来制作陶坯，然后再烧制而成的，较红陶的彩绘更精致典雅。

### （四）印纹硬陶

这种硬陶的胎质比一般泥质或夹砂质陶器要细腻、坚硬。据化学分析，其中 $SiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 的成分明显地较红陶为高，CaO、MgO 成分则相对较少。因此烧成温度要1 200℃左右。正由于这类陶器烧结程度往往很高，所以质硬不裂。这种陶器的表面常被拍印上类似几何图形的纹饰，所以又称为“印纹硬陶”。因为所用原料黏土中含铁量不同，它的胎质表里会呈紫褐、红褐、灰褐和黄褐等不同的颜色。少数印纹硬陶的器表在窑内高温下甚至曾一度熔化而呈现出玻璃光泽，好像施上了一层釉质。

早期的硬陶出土于江西、湖南和福建一带新石器时代晚期的遗址中，相当于中原夏代时期，例如在江西清江县筑卫城遗址中层里发掘出的印纹硬陶据C-14的测定，距今大约四千年左右。

### （五）釉陶

1. 殷商时期的原始釉陶

原始釉陶的胎骨原料与硬陶是相近的，所以烧成温度也差不多，但在器表出现了一层有意加工制作的玻璃釉层。它的发明，可能是人们在陶坯焙烧以前用石灰石、方解石的细粉涂布在表面，希冀美观；更可能是在烧窑过程中，草木灰（富含 CaO、$K_2O$）偶然粘附在坯体上，却没想到碱性的 CaO、$K_2O$ 与胎体的黏土在窑内高温下竟会生成熔化点较低的透明玻璃物质，于是就成了石灰釉，釉中约含 15%—20% 的 CaO。此种陶器称为原始釉陶。由于这种釉的烧成温度比后世的铅釉相对较高，所以石灰釉又称作高温釉。因为黏土中含有氧化铁，如果这种陶器是在还原性气氛中烧成的，那么陶釉就会呈现青黄色，一般就称为青釉，这种制品就称作青釉器；如果在氧化性气氛中烧成，则釉呈灰黄色或褐色。例如在郑州二里冈的殷代遗址中就出土过施釉的豆青色布纹陶尊。釉陶较之印纹硬陶又是一个极大的进步，它不仅表面光滑美观，而且不透水，容易清洗，适于制作贮水器、酿酒器和水管、版瓦等建筑器材。

2. 铅釉陶的发明

釉陶发展到汉代，出现了铅釉陶。但与石灰釉不属于同一发展体系，它的发明有两种可能的途径。一种是在中国早期玻璃制作的基础上琢磨出来的，因为中国传统玻璃就是以 PbO 为助熔剂烧成的，铅釉成分与它相近，而这种玻璃正出

世于战国末或秦汉之际；另一种可能是在汉初兴起的炼丹术活动中得到了直接的启示，因为中国炼丹术初期的反应器是涂布黄丹（PbO）的土釜，它在长时间焙烧下表面就会生成一层铅釉。但这还都是推测。这种铅釉陶大约出现于汉宣帝时期的陕西关中地区，到东汉时期才有普遍的发展。

铅釉是以黄丹或铅粉〔$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$〕为助熔剂，与石英粉或白黏土混合后制成陶衣浆，在大约800℃的窑温下即可烧成。相对于石灰釉，它被称作“低温釉”，一直是我国别具特色的传统低温釉。在初创时期，陶工便往这种釉料中有意地掺加了着色剂，当时利用的着色元素还只有铜和铁，即往陶衣浆中添加少许孔雀石粉或赭土。当釉陶在氧化焰中烧成时，Cu（Ⅱ）便使釉呈深绿色，Fe（Ⅲ）便使釉呈黄褐或棕红色。其中的铜绿釉，是我国陶瓷史上开放出的一朵瑰丽的花朵。它不仅有翡翠般的美丽，而且釉层清澈，平整光滑，光彩照人，是我国人工有意识地制作颜色釉的先声。

但在汉墓中发现的铅釉陶则纯系随葬的明器，所见作品除了鼎、盒、壶及仓、灶、井的模型外，还有水碓（duì）、陶磨以及家畜圈舍、楼阁、碉楼等大型建筑模型。

3. 建筑琉璃的出现

我国传统铅釉技术在三国、两晋时期可能由于连年战乱，工匠流离失所，几乎失传。直到北魏时期才又逐渐恢复，并盛行起建筑装饰釉陶。而且从这时起，人们开始以“琉璃”一名专指着色釉陶器（在此以前，“琉璃”则泛指玻

璃及有胎骨的着色釉陶器）。到了唐代，彩色琉璃便广泛用于宫殿、庙宇建筑。有关描述颇多，例如唐代大诗人杜甫的《越王楼歌》说：“故城西北起高楼，碧瓦朱甍（méng）照城郭。”崔融的《嵩高山启母庙碑铭》有“同施玳瑁之椽，遍覆琉璃之瓦，赤玉为阶道，黄金作门”的话。

北宋人李诫奉勅撰写了一部《营造法式》（1091），记载了当时制作绿色琉璃的配方，是以黄丹三斤、洛河石沫一斤（是一种石英石，北京门头沟的洛河石含 96.8% 的 $SiO_2$）及铜末三两，用水调匀，作为釉料。这是现存最早的琉璃釉配方。表明那时的琉璃制作工艺与汉代绿釉陶工艺是一脉相承的。宋代遗留至今最重要的琉璃建筑为庆历元年（1041）所建的开封“铁塔”，实际上是用铁黑色的琉璃砖和琉璃瓦砌成的，其黑釉可能是以铁锰矿粉为呈色剂，在还原性气氛中烧成。

4. 瑰丽的“唐三彩”

低温铅釉的使用和以金属氧化物为呈色剂的发明促成了“唐三彩”的诞生。这种工艺品在我国制陶史上风靡一时，而且至今盛名不衰，不断推陈出新，可谓中国釉陶作品发展的高峰。它是一种施加多种彩釉的陶制品。以白色黏土为胎，这种原料虽然与瓷土接近，但焙烧温度较低，仅约 800℃，所以不是瓷器。其釉彩有深黄、芥黄、深绿、青绿、翠绿、褐、赭、蓝、黑、白等等多种颜色，但以白、绿、黄为基色。而同一器物上至少有三种颜色，所以人们习惯上称它为“三彩”。

“唐三彩”使用的是低温铅釉，釉料的基本原料是白黏土和黄丹、炼铅熔渣，再混入适量的含铜、铁、钴、锰等元素的矿物粉作釉料的着色剂。绿色的着色剂是孔雀石、蓝铜矿等；黄釉和褐色釉的着色剂是赤铁矿；蓝色釉的着色剂是一种含钴的软锰矿；黑釉的着色剂是铁锰矿；白色釉则是用无色透明釉覆盖在化妆白土上所造成的效果。通过调节着色剂加入的多少以及多种着色剂的复合作用，还可以造成浓淡不同、色调更加绚丽的效果。其烧制是采用二次烧成工艺，即先烧好素胎，再施铅釉。在窑里焙烧时，各种金属氧化物溶于铅釉中，并向四外扩散和流动，于是又发生色釉间的互相交织浸润，形成了斑驳灿烂的多彩色釉。

三彩陶器始作于唐高宗朝，而开元年间是它的鼎盛时期。这个时期产量大，塑工技艺高超，色彩绚丽，造型多样。当时盛行的三彩陶器主要是作为随葬的明器，凡是死者在世时生活中有过接触的，如建筑物、家具、牲畜和人物等无不具备。建筑物既有亭台楼阁，又有花园中堆砌的假山、水榭；家具则有箱、柜；牲畜有马、驴、骆驼、猪、羊、牛、狗；家禽有鸡、鸭；人俑有贵妇人、侍奴、文官、武士、胡人、天王等等，可谓包罗万象。所以“唐三彩”既是我国艺术宝库中的珍品，釉陶工艺的杰作，而且也是研究唐代社会历史的重要资料。

### （六）性质独特、造型别致的紫砂器

自从瓷器问世以后，那些日常生活中使用的小件陶器，

如盆、碗、锅、罐，自然就不受人们重视了。可是从宋代以后，当时常州宜兴（即今江苏宜兴）地方生产出了一种无釉细陶制品，棕褐色的“紫砂器”，有如陶瓷业中的异军突起，得到各界人士，尤其是文人墨客的青睐，从此迅速发展起来。

紫砂陶器的闻名和久享盛誉首先是由于这种陶具有独特的性能，非常适用于制作茶具。饮茶原是我国人民相沿很久的传统嗜好，唐代以后，饮茶品茗之风大盛，那时著名诗人陆羽写了一本《茶经》，对茶叶的品种、烹茶技巧、香茗的品尝及选用茶具都做了详细的讲解和渲染，可以说，从此形成了中国的茶文化，即有意识地把品茶作为一种能够显示高雅、素养，寄托感情，表现自我的艺术活动来刻意追求、创造和欣赏。当时的文人与士大夫们希望茶具能与名茶的三绝——色、香、味相配合、相适应。而宜兴紫砂陶茶具，真是应运而生。用它来沏茶，茶叶更芳香、纯正。明人文震亨在其《长物志》中说：“茶壶以〔紫〕砂者为上，盖既不夺香，又无熟汤气。”也有人说，只有这种茶具“能发真茶之色香味”。更因为紫砂陶具有多孔性，器壁能吸收茶汁，一旦用久，茶汁在内壁上积成“茶锈”，于是即使把沸水注入这种空壶，这种茶锈仍会使水发出茶叶的幽香。加之紫砂陶有耐骤热、骤冷的应变性及相当低的热传导性，所以在严冬季节沸水注入这种壶也无开裂之虞，而手提把握也不烫，保温性又好，因此使它成为制作茶具的理想材料。

从艺术效果上看，紫砂茶具造型别致多姿，多有浮雕装饰，而且往往将中国传统的绘画、诗词、书法、篆刻诸般艺术结合于其一身，因此更具独特的韵味。由于紫砂陶泥细腻，可塑性极好，因此除大量制作茶具和花盆外，还常用来制作文房雅玩和摆设。更有用紫砂泥烧制的动物，如螃蟹、伏牛、野兽、天神等，形象逼真，栩栩如生，往往成为工艺珍品而受到中外陶瓷鉴赏家和收藏家的钟爱。

宜兴紫砂器之所以具有这些独特的性能，除工匠的聪明才智、精湛技艺、技术修养外，从物质上说，则要归功于当地所特产的一种得天独厚的紫砂泥作为原料。紫砂泥有紫泥、红泥和绿泥三种，其中紫泥的藏量较丰富，是一种天然的五色陶土，深藏在岩石层下，夹杂于甲泥（硬角质泥层）之中，所以有“岩中岩”、“泥中泥”之称。开采出来的紫砂泥堆放露天后，经风化就会渐渐变得松散，用水调拌后具有很强的可塑性，属于高岭土—石英—云母类型，其特点是质地细腻，含铁量特高（铁氧化物总量占8%—10%），这是它烧成后呈棕褐色的原因。其成分中含 $SiO_2$ 达60%—70%，$Al_2O_3$ 一般在20%—25%，因此紫砂器的烧成温度也很高，一般在1 100℃—1 200℃之间，而且必须采用氧化气氛。烧成后的成品吸水率小于2%，说明它的气孔率介于一般陶器与瓷器之间。

紫砂陶器的烧造大约兴起于北宋年间，当时的制品主要是壶罐，多数胎质还较粗糙，制作也不精细，只是用来烹茶煮水。但已出现一些精品，并引起一些文人的赏识，

据说当年苏东坡择居宜兴蜀山，特别喜欢用一种提梁壶饮茶，重感情的陶工为了纪念他，就将这种提梁壶命名为“东坡壶”，很可能就是紫砂器。而北宋初年梅尧臣有“小石岭泉留早味，紫泥新品流春华”和“雪贮双砂罂，诗琢无玉瑕”的诗句，所言“紫泥新品”和“砂罂”就更可能是宜兴紫砂器了。宜兴紫砂器的名声大震则在明代。正德、嘉靖年间（1509—1565）的陶工供春（因他原姓龚，所以也叫龚春）是把紫砂器推进到一个新境界的杰出民间艺人。他本是宜兴吴氏颐山的家僮，吴生曾读书于金沙寺中，寺内有某位僧人精于制陶，于是供春得以从和尚学艺。经过刻苦钻研，精心构思，他终于成为紫砂器高手、一代名家，人们描绘其作品，“栗色阇阇，如古金铁，敦庞周正”，造型极美。至万历年间（1573—1619），已是紫砂器百品竞新、名匠辈出的局面，有董翰、赵良、元畅、时朋四大家，使这类作品形成了一个独立的工艺体系，进入了完全成熟的发展时期。清代紫砂器工艺继续发展，例如嘉庆年间（1796—1820）出现的，制壶名手杨彭年与金石书法家陈曼生合作的“曼生壶”，造型与装饰工艺别开生面，传为“字依壶传，壶随字贵”的佳话。

## 二　中国的古瓷及其化学成就

瓷器是在白陶、印纹硬陶及釉陶的制作经验基础上发

展起来的，诸如原料的筛选、淘洗精制、加工制泥、拉坯成形以及入窑烧制等的工艺过程都借鉴于各种制陶工艺，或者说基本上是相同的。但瓷器与这三类陶器又有本质上的区别，即在原料选取和烧成技术上有了飞跃进步和突破。那么具备了什么条件才算是瓷器了呢？这个问题到目前为止尽管还没有完全一致的意见，然而公认的有这样几项：第一，胎体原料应是白色的瓷土，这种黏土的主要成分是长石和石英，它以 $Al_2O_3$ 含量高、碱性氧化物含量低、$Fe_2O_3$ 含量格外低（一般在2%以下）而区别于陶土，所以瓷胎是洁白的。第二，必须是在高温下烧成，一般中国古瓷的烧成温度在1 150℃—1 300℃，胎体基本烧结。但各地所产瓷土成分不同，烧成温度也不尽一致，所以主要看它是否烧结。第三，表面施有一层玻璃釉质。第四，器物烧成后吸水率小于1%。这与烧成温度有关，温度高，胎体烧结程度高，吸水率当然也就降低了。第五，胎体坚硬，壁薄，敲击时会发出清脆的金属声，十分悦耳，而且对着日光照看时，似有半透明之感。这些条件以前三项化学因素最为基本。可见白陶、硬陶、釉陶的发明，就在这些最基本的方面为瓷器的创制准备了物质上和技术上的条件。

瓷器的出现当然也有一个过程。在商代时青釉器出现了。这类器物的胎体成分有相当大的差别，其中有的接近于瓷土，含铁量小于3%，胎色呈灰白、淡黄、灰绿或浅褐色，烧成火候一般高达1 200℃，胎体基本烧结，断面还往往闪现贝壳光泽，吸水性也相当低，石灰釉与胎体的结合

相当牢固。这些特征表明青釉器基本上符合了瓷器的条件，本质上已体现了瓷器的要求，只是在胎质的白度以及釉的均匀性和透明度方面还有待改善，所以目前有些陶瓷史家倾向于称这类青釉器为“原始瓷器”。

原始瓷器发展到东汉时期逐步演进成为真正的瓷器。这种早期瓷器的釉料仍然是简单的石灰釉，尚没有人工特意添加着色剂，仍呈青色（还原气氛中烧成），所以称青瓷。1924年，在河南信阳擂鼓台曾出土了东汉和帝时烧制的早期青瓷。此后，在遍及大江南北的墓葬中出土了许多东汉、三国、两晋时代的青瓷器。其中，在南京赵土岗东吴墓出土的青瓷虎子和南京清凉山另一东吴墓中出土的青瓷羊被视为汉晋时代青瓷的上乘作品。但这时期的青瓷器主要是明器，尚未进入广大百姓家中。对汉晋瓷的研究结果表明，制瓷技术较之原始瓷有了两大进步：其一，胎体的瓷土原料中酸性和中性氧化物 $SiO_2$、$Al_2O_3$ 的相对含量增加了，碱性氧化物 CaO、MgO、$K_2O$ 和 $Na_2O$ 等都相对减少，这就要求青瓷的烧成温度至少要在1 200℃以上，所以其胎骨的玻璃化程度提高，质地更为坚硬，也更少变形；其二，青釉颜色已较纯正，这就要求青瓷石灰釉中含铁（FeO）要控制在1%—3%之间，而且要严格掌握窑温和通风状况。含铁过高或通风量过大，都会有较多的铁质处于 $Fe_2O_3$ 状态，那么就会使釉色变黄甚至呈暗褐色。这就表明，两晋瓷工对瓷土和釉料的选取已有相当丰富的经验和严格的掌握。

此后，瓷胎的原料和加工就没有多大本质的变化了，

世世代代瓷工的精力则主要致力于釉质、釉色和彩绘工艺的提高，并不断推陈出新。

中国古瓷以其质地细腻、釉光莹润、色彩丰富而蜚声中外，受到各界人士的赞誉和欣赏；又因其历史悠久，从一定的侧面反映了中国古代各个时期社会经济、文化、艺术的成就，因此受到历史学家、社会学家和考古学家的精心研究。而陶瓷学家、化学史家则在欣赏这些艺术珍品的同时，更加关注各代瓷器胎质、釉料的成分，着色剂的原料和加工，绚丽色彩的成因，窑温和气氛的控制及其对釉彩的影响机理，即制瓷工艺中的化学内涵，因为它又从另一个侧面反映了中国古代的化学成就。而且加强关于古瓷的理化研究，对继承、发扬中国制瓷工艺的优良传统，发展现代瓷品，也是至关重要的。

### （一）五光十色的颜色瓷釉

中国瓷器釉料自原始瓷器出现，长期使用高温石灰釉。根据对历代高温釉化学成分的分析，鉴于绝大多数含 $Al_2O_3$ 很高，一般在10%—15%，可以判断釉料主要是用石灰和白色黏土混合而成的。据说宋代汝窑竟以玛瑙代替瓷土制作釉料，而玛瑙则是相当纯净的石英了。这类石灰釉的烧成温度需要1 000℃左右。及至辽代和南宋时期，辽阳江（gāng）官屯窑黑釉瓷和龙泉窑青瓷中又出现了石灰—碱釉，即往釉料中又添加了草木灰（富含 $K_2CO_3$），这种釉的特点是高温下其黏度较大，不易流釉，所以釉层可以较厚。因此中国传

统的高温釉料中，碱质成分主要是 $CaO$、$K_2O$ 和 $Na_2O$，中性氧化物为 $Al_2O_3$，酸性成分是 $SiO_2$。及至明代，中国瓷品中又出现了一些低温釉。一种是继承了传统的铅釉，这是中国低温釉的主体；另一种则是以牙硝（实际上主要成分是 $KNO_3$）代替黄丹作为助熔剂的低温釉，例如某些成化黄釉。但低温釉硬度较低，易磨损出现划痕，化学稳定性也较差，易受水、空气中碳酸气及酸雾的侵蚀，出现光晕现象，所以应用不普遍。

在中国古瓷高温颜色釉中，以青釉、红釉、黑釉和蓝釉占主要的地位，而白釉是取得各种绚丽釉色的重要基础。白度很高，加入着色剂后才会色泽鲜艳纯正。大约在唐代时，我国白釉的工艺水平已经很高，达到了成熟的阶段，当时邢州（今河北邢台）的邢窑、四川大邑窑的白瓷素净莹润，都遐迩闻名。其选用的瓷土质地精良，釉中含铁量极低（小于 1%），淘洗工序想必也很严格。这就为唐代以后各种颜色釉和彩绘瓷品的发展创造了条件。

青釉的呈色剂是氧化铁，初时它是釉料中固有的杂质，烧成的色调当然很难控制。及至唐代以后，瓷工已逐步能根据经验，以白釉为基础，通过添加赭石来调节釉中的含铁量。青釉的呈色作用则是釉中所溶解的 $FeO$ 产生的，因此其色质的纯正、鲜艳主要决定于釉中 $FeO/Fe_2O_3$ 的比值，显然比值越高，青绿色越加艳丽；比值低则泛黄。所以青釉的完全成熟在于创造出窑内烧成气氛的强还原性。宋代浙江龙泉窑的青釉瓷釉面晶亮，透明如镜，其代表作品粉

青釉器和梅子青釉器，色泽葱翠如梅，达到了青瓷釉色之美的顶峰，堪称巧夺天工的人造青玉。

高温红釉初时大概是以孔雀石〔$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$〕或胆矾（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）为呈色剂，当瓷品在窑内强还原气氛中烧成时，因釉中产生出单质胶态铜而呈现出红色。宋代钧窑瓷是红铜釉器的先声。但钧瓷外观并非呈全红色，其背底的釉色却是浓淡不同、具有荧光一般的蓝色，所以从通体看，这类红釉瓷品的釉色美似碧空中的晚霞。据近年的科学检测，这种奇特的乳光现象和幽雅的蓝色光泽的呈现是由于在透明的釉层中悬浮着无数球状的、富含 $SiO_2$ 的玻璃分散相。由于分散相的粒度介于40nm—200nm之间，比可见光波长要小得多，因此会更强烈地反射短波长的蓝紫色光，从而呈现出美丽的蓝色乳光。这种釉在化学组成上的特点是 $Al_2O_3$ 含量低，$SiO_2$ 含量高，还含有0.5%—0.95%的 $P_2O_5$，表明釉料中可能曾掺加了磷灰石一类的物质。到了元代时，江西景德镇的瓷窑则初步烧成了红釉器，但只是盘、碗等小件器物。及至明代永乐、宣德年间（1403—1435），景德镇终于烧出了通体鲜红的铜红釉器，釉层深厚滋润，十分可爱，有“宝石红”、“祭红”、“霁红”等名称。烧制这种瓷品难度极大，不仅要严格控制烧成气氛，而且在铜分的配料上，一定要掌握住极恰当的比例，因此当时掌握这种技术的工匠极少，所以在嘉靖以后，铜红釉技艺一度失传。直到清康熙晚年，这种工艺才得到恢复，所烧成的红釉器称为“郎窑红”，比明代的红釉更加赏心悦目，具有鲜艳夺

目的玻璃光泽，红色淌漾欲滴，其垂流的痕迹犹如滴血，因此又有“鸡血红”或“猪肝红”之称。

高温黑釉的着色剂是氧化铁，釉中含铁量可高达5%—6%（以 $Fe_2O_3$ 计），北宋浙江武义窑黑釉中含铁甚至高达9.54%。在高温还原气氛中氧化铁处于 $Fe_3O_4$ 状态，因此釉层呈黑色或酱色。这种釉中还往往含有微量的其他呈色金属氧化物，例如 MnO、CoO、CuO、$Cr_2O_3$ 等，可能是从铁矿粉引入的，它们对釉色也会有一定的影响。纯黑釉当然不会使人有什么赏心悦目之感，但其中有一类“结晶釉”却引起了国内外陶瓷家们的极大兴趣。例如宋代福建建阳窑烧成的所谓“油滴斑釉”、“兔毫斑釉”就是这类黑釉中颇负盛名的杰出代表，是宋瓷中的一朵奇葩。在油滴斑釉的面上，有许多形似油滴、具有金属光泽的银灰色圆珠，很像夜空中闪烁的繁星，所以日本人称这种釉为“天目釉”。兔毫斑釉的面上则有银灰色细丝，有的像羽毛，有的像树枝，又有的像丛丛兔毛，有的则呈放射状的针束，十分别致有趣。据近年的科学检测，“油滴”、“兔毫”本身的含铁量较其周围的玻璃体要大10倍左右。以显微镜观察，这些小“油滴”、细“兔毫”实际上是由一群密集的粒状或纤维状的赤铁矿（$Fe_2O_3$）和少量磁铁矿（$Fe_3O_4$）小晶体所组成，所以陶瓷科技专家们初步判断，“油滴”、“兔毫”的生成是由于瓷釉在烧成后冷却时，这些地方的氧化铁呈过饱和状态而析出结晶所造成的效果。至于“油滴”、“兔毫”形状不同，这与氧化铁的过饱和程度和窑温冷却的速度有关。

高温蓝釉在元代才出现，起呈色作用的是 CoO，所用的着色剂是黑色钴土矿粉，我国叫它作“珠明料”、“画碗青”。初时，我国各瓷窑采用的都是国产珠明料，是一种含钴的软锰矿。到明代永乐、宣德以后，又先后从国外引入了“苏麻离青”、“回回青”等青花料，它们则是一种含铁镍的钴矿。由于分别受到 MnO 和 $Fe_2O_3$—NiO 的影响，两种蓝釉色调有所不同，前者色调幽雅，后者浓艳。要烧好这种蓝釉，控制好窑内气氛是很重要的，在釉开始熔融后必须造成还原性气氛，而在后期阶段须要中性。在保定曾出土一个元代宝石蓝釉金彩碗是这类瓷品中的精品。

《天工开物》一书对明代瓷釉工艺有翔实记载。





明代制瓷
（采自《天工开物》）

瓷品的低温颜色釉应用较少，主要的有绿、黄、红、紫四种基色。

低温绿釉主要是继承了传统的、以铜为呈色剂的铅釉。自宋以来，已有专门的商品铜花（清代北京产的铜花是一种灰黑色粉末，主要成分是 $Cu_2O$ 和 CuO，还有少量的金属铜、$SiO_2$ 和 $Fe_2O_3$、$Al_2O_3$，总含铜量约 96%，其中 $Cu_2O$ 占 79%）代替孔雀石矿。此外，明代成化年间（1465—1487）

有一种孔雀绿瓷品出现，叫作“法翠瓷”，也是以铜花为着色剂，但以牙硝为助熔剂。用这种釉料烧成的铜绿釉可达到翠绿的程度，与孔雀羽毛相似，碧翠雅丽，格外讨人喜欢。它显然是从“法华陶器”发展来的。初时，在晋南盛行一种具有特殊装饰效果与独特地方风格的日用釉陶器，是以解州一带的特产牙硝来制作低温釉。其中以铜花着色的称作“法翠”，以青花料着色的则叫“法兰”，通称“法华器”。

低温黄釉的呈色剂主要是矾红，故称“铁黄”，釉中的 $Fe_2O_3$ 含量大约在4%左右，在强氧化气氛中烧成，烧成温度在800℃—900℃。但直到明弘治年间（1488—1505）烧成的低温黄釉，其色调才呈现真正的纯黄，达到了历史上低温黄釉的最高水平。其中一些是属于牙硝釉的。及至康熙以后，又出现了以 $Sb_2O_3$ 做呈色剂的锑黄釉，不过这个品种是从国外传入的。

紫色低温釉出现很晚，直到清光绪年间（1875—1908）才出现在“素三彩”上。其主要呈色剂是氧化锰，而微量的铁和钴起着调色的作用。根据近代景德镇的配方，这种含锰的着色剂称作“叫珠”，也是一种含钴的软锰矿，产于江西赣州，是黑色硬块。

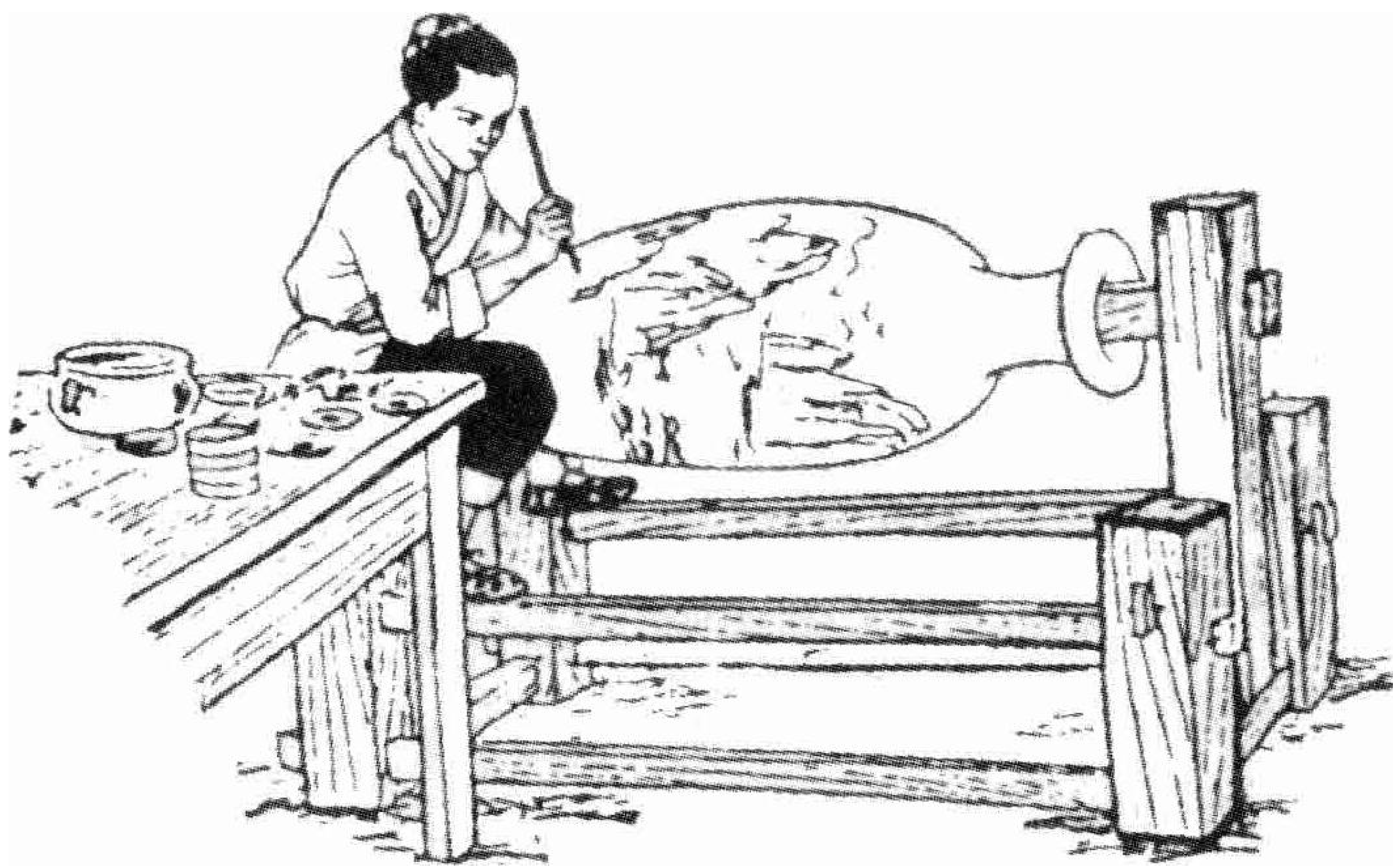
我国传统的低温红釉的呈色剂是“矾红”。制造矾红的原料是绿矾，即硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）。把绿矾焙烧、漂洗后便得到极细腻的“矾红”粉 $Fe_2O_3$，颜色朱红，十分艳丽，而且价格便宜。嘉靖时期的矾红釉分两层，下层是高温石灰釉，上层是用矾红着色的铅釉，约含10% $Fe_2O_3$，

而矾红颗粒是悬浮在上方釉层的表层，所以这种红色是 $Fe_2O_3$ 呈色的，而不是溶解在釉料中的 $Fe^{3+}$ 。

清康熙二十年（1681）后，在景德镇的瓷器中，又出现了一种金红釉。这种金红色料的配方是从西方引进来的。它是以 $SnCl_2$ 或金属锡溶入黄金的王水溶液而还原出的一种紫红色锡酸金（$Au_2SnO_3 \cdot SnO_2 \cdot 4H_2O$）。这种红彩是釉层中胶态金发挥的呈色作用。

### （二）瓷器彩绘中的化学

中国瓷器上的美术装饰在宋代以前只是讲究刻花、划花和印花，比较单调。自北宋磁州窑发明用毛笔蘸颜料在釉面上彩绘以后，瓷器上的艺术加工开启了新的境界。



瓷器的彩绘

（采自《陶瓷史话》，上海科学技术出版社）

彩绘实际上从唐代就出现了。当时长沙瓦渣坪窑就有褐、红、绿等色的釉下彩绘，但那时还只是很个别的。磁

州窑瓷则是一种釉下黑彩，是用铁矿粉来描绘的。产量和作品固然很多，然而也不过流行于北方局部地区的一些瓷窑，由于图案、绘画的条纹为黑色或酱色，不很艳丽，作品也主要是瓷枕、瓶罐一类的中低档日用品，所以仍未被视为艺术珍品。直到釉下青花和釉里红瓷品问世，才引起了轰动。

中国的瓷器彩绘大致可分为釉下彩和釉上彩两大类。釉下彩是瓷工用毛笔蘸取研磨得极细的彩料（着色剂），在干燥的瓷坯上或曾在800℃左右的低温下焙烧过的素瓷上描绘图案，然后再挂上石灰或长石釉浆，用1 100℃—1 300℃的窑温焙烧而成的。所用彩料只是赭石、青花料或铜矿粉等，并不需混以釉料。这类彩绘是元代瓷的重大创新。其中最杰出的、影响最深远的是青花瓷，其次是釉里红彩瓷。青花瓷就是以青花料为着色剂，描绘各种图案，甚至花鸟人物，挂上釉浆后在还原气氛中烧成。这种白地蓝花的彩瓷格调清新，色彩浓艳，古人以“青花幽静”，“五彩过于华丽，殊鲜逸气，而青花则较五彩隽逸”来赞赏它。釉里红瓷仍是以孔雀石粉或铜花色料在素胎上绘画，再罩以透明石灰釉，仍如烧制上述红釉一样，也在强还原气氛中烧成，于是在釉下便呈现出胶态铜呈色的红色纹饰、绘画，它是元、明时期进一步飞腾起来的景德镇瓷窑的重大发明之一。但烧制难度极大，至今存世的作品中，色泽纯正、鲜艳的极少。

釉上彩是在釉下彩工艺的基础上发展起来的。从明代

的“斗彩”（釉下彩与釉上彩相结合，上下交相呼应、争辉斗艳的一种彩绘瓷品）到康熙五彩、清三代粉彩和珐琅彩，花样不断翻新，品种极多，进步很快。有了这类彩绘以后，单纯的颜色釉瓷品便退居到次要地位，以致一些以烧造单色釉闻名于世的历史名窑，如浙江龙泉窑和杭州官窑便陷于一蹶不振的地步。所以釉上彩瓷的诞生是中国瓷业发展史中又一个重要的里程碑。

釉上彩是先将呈色矿物的细粉与当时新发明的一种由牙硝、黄丹、石英石组成的低温釉料基质（近代称为“釉果”），以适当比例混合、研匀，以油类（如桐油、橄榄油、柿油）调合成色料，用毛笔蘸取，在烧成的素白瓷釉上进行绘画，然后在800℃的低温下烘烤即显色成彩绘。

明清时期所采用的釉上彩色料主要有以下一些：中国传统的红色彩料主要是矾红。如上文提到，康熙年间又自西方引入了金红料，其色调与胭脂相似，所以又称“胭脂红”，也叫“洋红”，它主要是用于珐琅彩和粉彩。

黄色彩料有铁黄和锑黄两种。锑黄用于珐琅彩和粉彩，这种黄料的配方是从西方传入的。

蓝色彩料的呈色剂仍是青花料，但其化学组成与蓝釉略有不同，其中往往还含有一些铜，所以色调也有差异。

紫色彩的呈色元素是钴、锰和金，主要用于珐琅彩，估计它是用金红料与钴蓝料配制而成的。

黑色彩的主要呈色元素是铁、锰、钴和铜。这种色料可能是用“叫珠”和“铜花”配制而成的。根据对它的化

学检测，判明在其配料中没有用牙硝，而且灼减量竟达14%—26%，估计是加入了牛皮胶。这种彩料主要是用来勾勒画面中枝叶的轮廓和叶脉，以及描绘瓷品边缘的轮廓图案。

白彩实际上是一种玻璃粉。而康熙珐琅彩中的白彩是一种属于 $K_2O$—PbO—$SiO_2$ 三元体系的含砷乳白色玻璃粉，景德镇称它为“玻璃白”。

所谓“珐琅彩”是大约在康熙年间蹶起的一种釉上彩绘工艺，它显然是借鉴了明代兴起的景泰蓝工艺。这种工艺的彩料叫珐琅粉，是用石英粉、高岭土为基体原料，以黄丹、硼砂为助熔剂，并加入适量呈色金属矿物，经研磨、混匀、加热烧熔后，倾入水中急冷，于是生成一种着色的玻璃块状物，经研细后便成珐琅粉。用时以胶水调和，用毛笔蘸取在素白瓷上进行彩绘，而后再经低温烘烤即成珐琅彩。但康熙珐琅彩较之明代景泰蓝釉，成分中增添了 $As_2O_3$，因此色料凝厚，色彩晶莹润泽，加之画面微微凸起，更增加了立体感。

康熙末期，景德镇瓷品中又出现了粉彩。它在雍正年间（1723—1735）开始盛行起来。这种彩料是以含 $As_2O_3$ 的白粉料与传统的各种着色剂混合而成的，用它在素白瓷上彩绘，烧成后因有 $As_2O_3$ 对色彩产生乳浊作用，因此所绘景物令人产生不透明的感觉，犹如敷上了一层薄粉，淡雅柔丽，所以“粉彩”又称“软彩”。自有了软彩后，人们便把不含砷的传统色料和彩绘称为“硬彩”或“古彩”。

雍正年间的珐琅彩与粉彩便达到了完全成熟的阶段。

彩色格外瑰丽柔雅，色调齐全纯正，特意在“薄、轻、坚、细”且又洁白如雪的瓷品上用它们描绘花鸟、竹石、松梅、山水、人物等等，更有深浅、浓淡的色调，酷似图画，并配以极精美的相应题诗，因而成为制瓷工艺与诗画结合的艺术珍品。

在清代前期，随着社会经济进入了一个繁荣时期，中国的瓷业生产和瓷品工艺在乾隆年间达到了历史的高峰，成为中国古瓷的黄金时代。

## 三　中国古代独立创制的玻璃

根据出土文物的考查，从全世界来看，无疑古埃及是最早发明玻璃的国家。在那里发掘出的最古老的玻璃制品是公元前3400年“前王朝时期”的制品。在尼罗河沿岸盛产石英砂，亚历山大里亚附近埃及湖畔则盛产天然碱，利用它们的机会是很多的，在偶然中就会烧炼出玻璃。例如陶工们把方解石或白云石粉与天然碱一起掺入黏土、石英砂粉中作为陶衣浆时（以求美观），结果在窑中就会出现流落的釉滴，也就是玻璃珠了。这种玻璃的基本组成显然是 $Na_2O—CaO—SiO_2$，即所谓钙钠玻璃。古代时，这类玻璃的烧制技术从埃及传到地中海沿岸、波斯、西亚两河流域和印度，大约在汉代时期传入我国。总之，这类玻璃在世界各地普遍生产、流传着。

中国传统的古玻璃则自成独立的发展体系。近数十年来，在河南、陕西、山东都曾从西周墓葬中发现了一些玻璃管珠，特别是湖南博物馆在长沙、衡阳、常德、湘乡等地的古墓中发掘出了大量战国、两汉时期的玻璃，主要是一些具有中国民族特色的礼器、具有中国文学和道德观念的印章，其上多有具中国民族装饰特点的纹饰及图案，表明是华夏祖先制作的。这些玻璃的化学组成与埃及和其他古老文明地区的玻璃截然不同，都是属于 $PbO—BaO—SiO_2$ 或 $PbO—SiO_2$ 体系，即是用 PbO 做助熔剂的玻璃。如果再检测唐宋时期的玻璃，便会发现又出现了 $PbO—K_2O—SiO_2$ 体系的玻璃。总之，一个以 PbO 为助熔剂的独特玻璃体系始终在中国古代流传着。

我们推测，这种铅基玻璃的发明不是来自制陶工艺的启示，而是源于冶金的经验。根据目前考古发掘到的铅钡玻璃绝大多数出于楚地湖南的事实来分析，那个地区自古是盛产铅的地区，现又已查明所利用的矿种是方铅矿，而这类方铅矿还经常与重晶石（$BaSO_4$）共生。可以设想，在西周及春秋战国时期，当用陶质坩埚、土釜氧化焙烧这种方铅矿时，当氧化铅生成后一旦与陶器内壁的黏土成分接触，容器壁又有 800℃—900℃ 的高温，就会在埚、釜壁上生成一层润泽、晶亮的铅釉，从而使工匠得到最初的启示。这种铅釉经敲击脱落下来，很像玉石，于是他们便会逐步有意识地利用铅矿煅灰混以黏土、石英砂一起熔炼，就成为我国最早的玻璃。如果所利用的方铅矿中混有共生

的重晶石，那么所得到的玻璃中自然地就会有 BaO 的成分了。

及至东汉时期，为了制得更纯净、透明的玻璃，开始用人工铅丹（$Pb_3O_4$）或黄丹（PbO）来制造玻璃。这两种氧化铅都是用金属铅经氧化制作的，或先制成铅粉〔$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$〕再焙烧成铅丹、黄丹。因为矿石中的 BaO 成分在冶炼铅的过程中不可能被还原进入金属铅，因此用铅丹、黄丹烧炼出的玻璃不可能再含有 BaO 了。所以此后制造出的铅玻璃就变成 PbO—$SiO_2$ 体系的了。到了唐代以后，全国各地又出现了 PbO—$K_2O$—$SiO_2$ 体系的玻璃，即增加了 $K_2O$ 的成分，这正是铅丹工艺的进步所造成的结果。因为原来的两种制铅丹法不够经济或效率太低，到唐代时便出现了以金属铅加硫磺再加硝石（$KNO_3$）一起合炼制作铅丹的工艺，生产效率大为提高，很快推广。例如中唐时期问世的炼丹术著作《丹房镜源》就记载："凡造丹（黄丹）用铅一斤，硫二两，硝一两。先熔铅成汁，下醋点之，滚沸时下硫一小块，续下硝少许，沸定再点醋，依前下少许硝、黄，沸尽黄亦尽。炒为末，成黄丹。"显然，采用这种新工艺所得到的黄丹中必然含有大量的 $K_2SO_4$，用它烧炼出的玻璃当然就增加了 $K_2O$ 的成分，改为 PbO—$K_2O$—$SiO_2$ 体系了。

现代高级玻璃中有一种硼玻璃，即原料中多加了硼砂成分，即属于 $Na_2O$—CaO—$B_2O_3$—$SiO_2$ 体系。其实，这种玻璃我国古代也曾试炼过。唐代的一部炼丹术著作《金华玉液大丹》中就有一个有趣的"琉璃药"配方："琉璃

药，用铅黄华（即黄丹）半斤，加硝二两，硼〔砂〕二两，大火扇作汁。”但很遗憾这种玻璃配方未能在我国推广，以后也失传了。因为唐代时期硼砂是远从西藏运销中原的（《丹房镜源》记载，硼砂出果州。即今四川南充），路途艰险，交通阻隔不便，只有少数炼丹家和医药家才偶尔使用。

当然，在我国出土的古玻璃器中有相当大的一部分，特别是属于汉代以后的，是钙钠玻璃。这类玻璃器件部分是从域外运销或作为贡品引进来的，有的则是我国仿效外国制造的，总之，其制造技术不是我国独立自创的。在我国文史古籍中不乏关于从国外引进玻璃（唐代以前叫琉璃）制品的记载，例如《汉书·西域传》记载：“罽（jì）宾（今克什米尔）有琥珀、琉璃”。唐人颜师古对这句话注释说：“大秦国出青、黄、黑、白、赤、红、缥、绀、紫、绿十种琉璃。”大秦一般是指东罗马帝国。这里的琉璃应是指玻璃。东晋炼丹大师葛洪所著《抱朴子·内篇》说：“外国作水精碗，实是合五种灰以作之。今交、广多有得其法而铸作之者。”这种人造“水精”（今作水晶）当然无疑是一种无色玻璃。这话更表明铸作玻璃技艺的传入。

应该指出：我国古代玻璃技术的发展是缓慢的，玻璃制品的应用也不普及，从战国到唐宋，一般只局限于制作一些装饰品如玻璃珠、玻璃流苏、玻璃耳珰，或代替玉石制作玻璃璧、玻璃葡萄、玻璃葫芦等手工艺品，而忽视其

实用价值。明清以后，生产玻璃制品的作坊、工场多了起来，尤其是山东成为盛产玻璃的地区，但也只能烧制灯罩、杯瓶之类的小件东西，俗语统称“料器”。平板窗玻璃和其他大件玻璃货物仍靠进口。如果追究我国古代玻璃技艺落后的原因，大概是因为我国很早就发展出了精湛的制瓷技艺。而在古代，瓷器的造型加工比较容易，便于大量生产；瓷器强度较大，不易破碎；又不致因骤热而爆裂；其原料也简单而价廉易得；艺术性也远高于玻璃制品，因此减少了人们对玻璃的需求和兴趣，于是影响了它的发展和进步。

# 第二章

# 中国古代冶金中的化学成就

大约在距今 4000 多年前，即我国新石器时代的后期，我们的祖先开始步入使用金属的时代。因为那时人们已经能熟练地烧制陶器，又可利用陶窑取得近千度的高温，对木炭的性能也比较熟悉了，这样就具备了开始熔铸、锻打和冶炼金属的物质条件。

在古代，人类所利用的金属主要是两大类，一种是铜及其合金，另一种是铁与钢。然而无论是中国，还是其他古老文化的发源地区在使用金属的历史上，都是铜器先于铁器，这是一个普遍的规律。因为有以下几方面的原因：第一，自然界中有色泽醒目的金属红铜，但没有天然铁，即使有一些极罕见的陨铁，色泽很晦暗，不大引起人们的注意。第二，铜矿石中的孔雀石〔$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$〕和蓝铜矿〔$2CuCO_3Cu(OH)_2$〕是深绿色和翠蓝色的，颜色鲜艳，极易引人注目；赤铜矿（$Cu_2O$）为红色，也容易识别。第三，炼铜比炼铁容易，因为用木炭还原上述氧化型铜矿石只需五六百度，铜的熔点也只有 1 083℃，较铁的熔点（1 535℃）低得多。

## 一　铜和青铜冶炼中的化学

在齐家文化（距今约 4000— 4500 年）遗址甘肃武威皇

娘娘台曾出土过30余件铜器，包括刀、锥、凿、环等，经化学分析，纯度竟达99.6%以上，不含熔渣，仅含微量的锡、铅、锑、镍，表明它们是用天然铜锻造或熔铸而成的。而在甘肃大河庄和秦魏家两处齐家文化遗址中也发现过一些小件铜器，经检验，约含5%左右的铅；在唐山出土过一件铜耳环，属龙山文化，其中含有明显量的锡和少量铅；在山东胶县龙山文化遗址也出土过一支铜锥，居然是含少量铅、锡的铜锌合金，含锌在20%—26%。这些铜器无疑都是从铜矿石冶炼出来的。特别是1958年在甘肃永清县张家嘴辛店文化遗址及在山东诸城龙山文化遗址中不仅出土了红铜器碎片，并伴有铜炼渣和孔雀石；在河南临汝煤山龙山文化晚期遗址更出土了冶铜坩埚残片，其上并附着红铜粒，因此可以确认至迟在距今4000多年前这些地区已经冶炼铜。最初用于冶炼的无疑是孔雀石。1929年在河南安阳发掘殷墟遗址时，得到了一块重达18.8公斤的大块孔雀石，它的出土地点又在炼铜遗址密布的区域中。最初炼铜的器皿大约是一些像头盔样的陶质坩埚，现在称之为“将军盔”，一般容量约为三升，可放5—10公斤的矿石，在安阳和山东临淄都出土过。冶炼时，把矿石和木炭放入其中，在炭火上或类似陶窑的炉中加热。某些出土的坩埚片上还有小孔，冶金史家估计当时曾装上陶管，用嘴鼓气吹风，帮助燃烧升温。

由于红铜质地较软，既不适合制造工具，也不宜于造兵器。后来，是在偶然中发现将红铜或铜矿石与锡矿石、

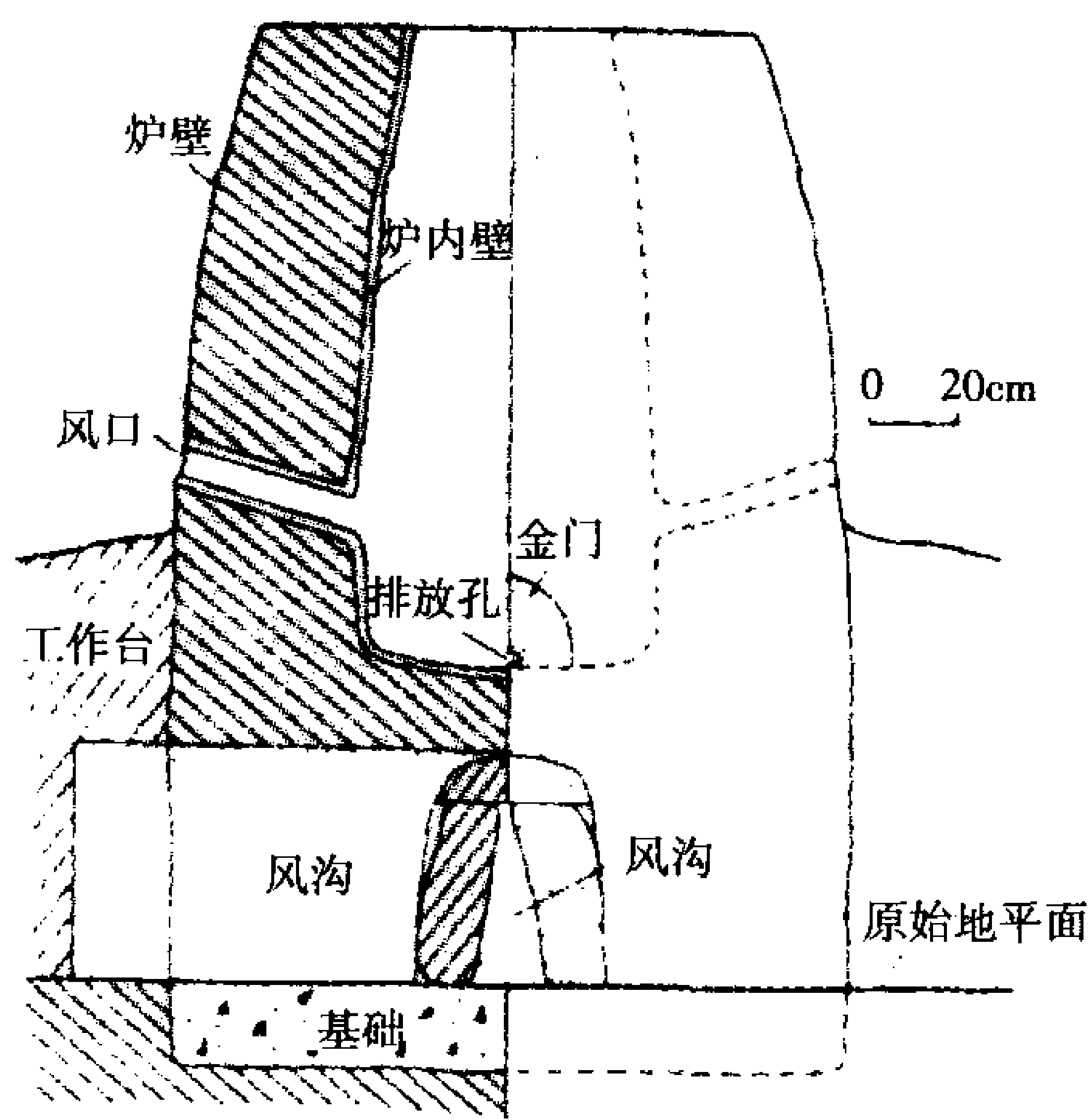
铅矿石合炼，所生成的合金——青铜，硬度要大得多而且坚韧，熔点也降低了（例如含锡 25% 时熔点只有 800℃），更便于冶炼和熔铸。于是人们便逐步自觉地冶炼青铜了。1975 年在甘肃东乡马家窑文化遗址和甘肃永登县连城蒋家坪马厂文化遗址都曾出土过青铜刀，表明这些地区竟早在距今 4000—4500 年时就已经冶炼出青铜了。到了早商时期，青铜器就比较普遍起来。1974 年在河南偃师二里头出土的早期青铜器中，不仅有小刀、锛、凿、镞、爵、鱼钩等，而且有方鼎类较大型的物件，这表明我国在相当于中原夏代末期就可能开始步入青铜时期。

冶炼青铜的工艺是从红铜—锡、铅矿石合炼开始，进一步则发展到红铜与金属锡、铅分别冶炼，然后混在一起熔炼，这是一个从低级逐步到高级的发展过程。显然，这就必须要待至金属铅、锡的冶炼成功，并有较大规模的生产。目前，最早的金属铅器是在内蒙古赤峰敖汉旗出土的，属于夏家店下层文化的铅贝（最早的金属货币）和铅包套，距今 3500— 4000 年。但较多的铅器随葬品，如铅酒杯、铅罐、铅戈等只在殷墟中才出现过。据说从安阳殷墟中还出土过锡块。大司空村出土过锡戈，但所属的时期已相当晚了。所以科学史界和考古界估计我国大约是在商代前期开始逐步以铅、锡来合炼青铜。

我国青铜冶炼的极盛时代是在殷商到周初（成、康、昭、穆诸王时期），也就是中国的典型的奴隶社会时期。那时铸造了很多大型的青铜器，庄严凝重，多有饕餮（tāo tiè，传说中

的贪食猛兽）面、夔龙、夔凤的纹饰。1939年在安阳武官村出土的“司母戊”大鼎是这一时期青铜器的代表作，是商王为纪念其母“戊”而铸造的。一般来说，鼎是用于烹煮食物的，但这个巨鼎可能是作为镇国重宝。它有875公斤，通耳高133厘米，横长110厘米，宽78厘米。如果用“将军盔”或大口尊来熔化青铜水进行浇铸，就得同时用四五十个这种坩埚同时进行。当日熔铸情景之壮观可以想见。经对鼎的足部作局部分析，含铜84.8%，含锡11.6%，含铅2.8%。当时青铜器的铸造工艺已经非常精湛，造型优美。湖南宁乡出土过一个四羊尊，属于商代晚期作品，尊的腹部四角各铸接一个羊头，头上有卷曲的羊角，造型极为优美，结构复杂，充分体现了商代铸师的高超技艺。据冶金史家们研究、判断，商代不仅发明了失蜡铸造法，分铸法（接铸法）也已经有了多种形式。

在殷墟还发现有大块的炼铜渣，有的竟达21.8公斤。这样大的炼渣已经不是“将军盔”所能容纳的了。那时大概已经有了较大的炼炉，但具体的形制还不清楚，因为没有找到遗物。目前已知的最早的炼铜竖炉出自湖北大冶



铜绿山炼铜竖炉复原图
（采自《中国大百科全书·矿冶卷》）

铜绿山矿冶遗址（那里冶炼铜开始于西周末年），那是春秋晚期的遗物。大略估计，那种竖炉高大约 1.2—1.5 米，由炉基、炉腔和炉身组成。炉基是用黏土、石块混合逐层夯筑，内有风沟。炉腔横截面呈椭圆形。竖炉不同部位分别用黏土、白瓷土、石英砂、火成岩屑、铁矿粉、木炭粉分层夯筑；炉身也用混合型耐火材料分内、外壁夯筑，再加炉衬。炉的前壁下部设有出铜的"金门"，冶炼时堵塞。其上则开有排渣的孔洞。炉的两侧各有一条略向下倾斜的通风沟，以向炉内鼓风。这种结构已是相当先进了，表明利用炼炉已经有了相当年月的经验。据《诗经》和《墨子》的记载，那时已经发明了用牛皮制作的鼓风器，名字叫"皮橐（tuó）"。曾有人对铜绿山冶铜区遗留下来的炼铜渣进行过研究，渣的流动性相当好（表明炉温相当高），含铜量平均仅为 0.7%，可见提取率相当高，渣铜分离也良好。从遗留下的矿石看，所用原料主要仍是孔雀石类型，但也有赤铜矿（主要成分为 $Cu_2O$）；从矿渣分析看，似乎当时加入了铁矿石做助熔剂，这一发现对探讨我国炼铁起源是很有启发的。

从什么时候我国普遍利用硫化铜矿（辉铜矿、黄铜矿，一般含铁很高）？目前尚难判断。安徽贵池战国的青铜器窖藏中的板状铜锭，有的含铁量竟达 30%，含硫量约 2%；而最近又发现了内蒙古赤峰地区林西大井古矿冶遗址，更早在春秋早期那里就开始冶炼铜、锡、砷共生的硫化矿了。这表明我国在春秋战国时个别地区已试炼硫化矿。但普遍

利用似乎还要晚很多，因为利用这类矿石须要先经氧化焙烧，工序较复杂。

从商代到战国期间的青铜器中除了烹饪器、饮食器和祭器（称作彝器）外，更多的青铜是用来制造兵器、战车，秦国就号称有“甲百万，车万乘”，也用于制造生产工具。此外也用于制作铜镜以及乐器（如铃、铙、编钟）。由于青铜的广泛利用，使人们逐步认识到青铜中的铜锡比（那时还不大区分铅锡）与其性能之间有一定的关系。到了东周时期，便有位齐国人写了一部书，名叫《考工记》，其中有一段著名的关于青铜配比的文字。原话是这样的：

金有六齐。六分其金而锡居一，谓之钟鼎之齐；五分其金而锡居一，谓之斧斤之齐；四分其金而锡居一，谓之戈戟之齐；三分其金而锡居一，谓之大刃之齐；五分其金而锡居二，谓之削杀矢之齐；金锡半，谓之鉴燧之齐。

对这段文字中“金”字的含义（除第一个金字肯定指青铜外），目前学术界是有争议的，有人认为是指青铜，有人认为指金属铜。所谓六齐（jì），就是六种合金配方（齐即剂，剂量）。若按第一种解释，那么这段话的意思是：用于制作钟、鼎的青铜，其中锡占1/6；做斧子、砍刀的青铜、锡应占1/5。其他可依此类推。所谓金锡半，即青铜中锡占一半。文中的“戈”是横击、钩援的兵器，“戟”则是既能横击，又能直刺的兵器，“大刃”是刀剑之类，“削”是雕刻用的刀。“鉴”在战国时已是指镜子，“燧”是凹面反射镜，用来聚集日光取火。但目前无论怎样解释，这个配方都与

东周时期青铜器实物的化学分析结果不大吻合，以现代科学知识来评价，它也不尽合理，因此还有待进一步研究。但当时的人能够意识到不同配比的青铜具有各异的性能，分别适用于制作不同要求的器物，并已注意总结这方面的经验，探讨其规律，这已经是十分难能可贵了。

战国以后，在青铜器制作中又出现了多种镀层工艺，既美观，又起到防锈蚀的作用。其中最高贵的当然是鎏金。山西长治县分水岭的战国古墓出土了镀金车马饰器，河南信阳长台关楚墓出土了镀金带钩。这种工艺发展到了西汉时已臻完善。从河北满城西汉中山靖王刘胜妻窦绾墓中出土的长信宫灯、从茂陵无名冢出土的西汉鎏金竹节熏炉、从陕西兴平县西汉墓出土的鎏金铜马等，其镀金层至今都仍然光灿耀目。所谓鎏金术是把黄金溶于水银中，制成泥膏状汞齐，涂布于青铜（或银）的器物表面，再加热烘烤，使其中的水银挥发掉，即得到部分渗入到铜胎中的镀金层。除鎏金外，战国初期还发明了将青铜器氧化成墨黑色的技术，用以防锈或作花饰。而当时楚国制作的铜镜上又往往有一层光亮如漆的镀层，现在称为“黑漆古”。据《淮南子·修务训》记载，是以“玄锡”涂抹，以白毛毡打光的(古代称为“开光”)。经科学检测，“玄锡”是锡汞齐，“黑漆古”是铜镜表面的镀锡层年久氧化生成氧化锡所致。此外，从陕西临潼秦始皇陵陶俑坑出土的青铜镞（箭头）有不少至今光洁如新，仍极锋利，其表面呈乌黑或灰黑色。经科学检测，是一层致密的含铬氧化膜，据模拟试验进行

推测，当时可能是用铬铁矿、天然碱、硝石的混合物对箭镞作了高温处理，于是得到了这种镀层。再者，从满城汉墓出土的刘胜佩剑，虽在潮湿不堪的地下已贮存了两千多年，但至今仍通体光亮，颜色金黄，锋利如新。据推测是曾用硫磺或硫化物处理过。总之，在那段时期，制作青铜器的匠师在设法美化、保护青铜器方面着实花费了不少心血，也卓有成效。

战国以后，我国的冶铁业兴起，而且发展很快。到了秦汉之际就已经有很多青铜器为铁器所取代，青铜则主要制作供王公贵族们享用和欣赏的小型礼器和工艺品了，所以其工艺朝着精巧、美观、华丽、艺术化的方向发展，其中很多有鎏金、错金或镶嵌宝石的装饰。然而我国自东周以后，开始流通金属货币，由于货币生产量很大，式样要规范、统一，所以必须铸造。可是若用生铁浇铸，则质脆易碎，又容易锈坏，而且价格低廉，所以青铜是最合适的材料。因此我国自春秋战国时期一直到明代中期，货币基本上都是以青铜铸造的，耗铜量相当可观。

## 二　中国古代首创的胆水冶铜

在中国古代冶铜史上，除了火法冶炼之外，还兴起过独特的“胆水冶铜法”，这项技术是现代水法冶金的先声，是中国古代的一项重要发明。这种冶铜法就是利用金属铁

从含有铜化合物的溶液中置换出铜来，然后把它刮取下来，再经烹炼后，就可以得到铜锭。所谓“胆水”是指天然的含硫酸铜（我国俗称它为石胆、胆矾）的泉水。它的形成是因为天然的硫化铜矿石经风化氧化，一部分便会生成可溶性硫酸铜，经过地下水、雨水的浸泡、淋洗，便会溶解而汇入泉水中。这种胆水只要铜的浓度足够大，就可以作为水法冶铜的原料。

早在汉代时，我国先民就已经注意到金属铁可置换铜的现象。例如西汉古籍《淮南万毕术》上就有“曾青（碳酸铜类的矿物）得铁，则〔铁〕化为铜”的记载。东汉成书的《神农本草经》有“石胆能化铁为铜”的话。东晋炼丹家葛洪在其《抱朴子·内篇》中讲得更明确：“以曾青涂铁，铁赤色如铜……而皆外变而内不化也。”不过那时多数人对这种现象没有确切的了解，误以为是铁接触到曾青、石胆就转化为铜了。及至唐代，有些从事炼金术活动的方士就利用这个化学变化把石胆水和水银放在大铁锅中加热熬炼，被置换出的铜便与水银形成汞齐。然后，他们把那些很像砂粒的铜汞齐加热，蒸出水银，便得到了红铜粉。他们美其名曰“红银”，很自以为得意，认为真的实现了使铁向铜的嬗变。唐代后期方士金陵子所撰的《龙虎还丹诀》就记载了这项“绝技”。

约在五代时，“胆水冶铜”正式成为一种实用性生产铜的方法。及至宋代，这种工艺发展到很大的规模。据《宋会要·食货篇》记载，北宋徽宗年间以胆水冶铜的地区有

11 处，以韶州岑水（在广东）、信州铅山（在江西）、饶州德兴（也在江西）三处规模较大。在崇宁二年（1103）时，全国胆铜总产量达到了 1 874 427 斤，约占当时铜产量的 12%。而在赵宋王朝偏安江南以后，所领江南 14 州的铜产量锐减，而乾道年间胆铜产量仍有 21 万斤，竟占到南宋当年铜总产量的 80%。所以宋代的人对胆铜生产非常重视，南宋人张甲曾专门写了一部书《浸铜要略》（已失传），记载了当时胆铜的生产情况。关于浸取胆铜的具体操作，《宋史·食货志》有记载：把生铁打成薄片，排放在贮有胆水的槽中，浸渍几天，然后刮取析出的泥状铜（称作“赤煤”），入炼炉化炼。当时的效益，大约每用铁二斤四两可得铜一斤，技术水平是相当高的。此外，那时还有利用胆土煎铜的“淋铜法”，基本原理与“胆水法”相同，此法“工多利少”，但“其土无穷，若比之矿铜，其利已厚”，所以也被普遍利用过。

这些利用浸铜法的工场到了元代，由于胆泉水资源有限，逐渐枯竭，加之消耗大量铁，胆铜中铁杂质也较多，质量不如火炼矿铜，所以便渐渐衰退了。明代时有一些恢复，但也规模不大了。

## 三　黄铜与金属锌的冶炼

黄铜是铜锌合金。在中国古代是重要性仅次于青铜的另一

种铜合金。初时，人们是把红铜与含锌的菱锌矿石〔中国古代称为“炉甘石”，化学成分为 $ZnCO_3$ 或 $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$〕加炭一起合炼而得到黄铜的。很久以后才摸索出炼取金属锌的方法。在我国，以金属锌和金属铜来熔炼黄铜大约已经是明代后期了。

我国早先把锌黄铜称为“鍮（tōu）石”或“鍮铜”，直到明代才以“黄铜”专指铜锌合金（以前“黄铜”另有其他含义）。根据现存的古籍文献，有关锌黄铜的可靠记载最早者应算梁代人宗懔所撰写的《荆楚岁时记》，其中说到每年七月七日晚夕，当地（指湖南、湖北）各户人家的妇女以彩色丝线扎结，用金、银、鍮石制的针做穿针的游戏，向织女“乞巧”。隋代方士苏元明所撰《宝藏论》中曾列举人工以药剂所制的“黄金”，其中就有鍮石金，也当为锌黄铜。所以在隋代以前我国已有了这种合金。及至唐代，规定以鍮铜制作八、九品官的饰带。其价格介于铜银之间，民间应用还很不普遍。到了宋代，民间就有较多的鍮铜器了。据说那时许多人违法销毁钱币，以“药”（大概即炉甘石）点化鍮铜。到明代时这种合金生产量猛增，到嘉靖年间（1522—1566）铸币就改用黄铜了，这是金属铸币史上的一个重要转折。直到清末宣统年间（1909—1911），都沿用黄铜铸造方孔钱。

但关于冶炼鍮铜方法的文字记载，出现则相当晚。最早的可能是五代末宋代初的方士大明（道号日华子）所撰的一本炼金术著作《日华子点庚法》。他说：用百炼精铜一斤，太原产炉甘石一斤，研细混匀，再掺入木炭，放在铁

罐中，密封后，放在风炉中加热，焙烧两日夜，再以猛火煅烧三个时辰（六小时）。冷却后，启封打开，把罐内物料用水洗净，便得到金黄色的鍮铜。这便是“点铜成金”了。宋代以后有关炼制鍮铜的记载就很多了，北宋方士崔昉所撰的《大丹药诀本草》、元人托名苏轼所撰的《格物粗谈》、明代的《本草纲目》、《天工开物》以及清初方以智的《物理小识》中都有。工艺过程基本上也没有多大变化。可以肯定，在我国，这项技艺最先是方士们掌握到的。

中国早期的鍮铜及其炼制工艺，最初时是我国先民发明的，还是由外域传入的，现在还难以下结论。实事求是地说，从全世界范围内看，锌黄铜很早就出现在古罗马。公元45年和公元79年时，那里就发行过黄铜币（含锌分别为27.6%和15.9%）；我国唐代高僧玄奘赴印度求经归来后曾写了一部书，叫《大唐西域记》，书中提到他在西域和印度很多邦国的庙宇中都看到有几尺甚至百尺高的鍮石佛像，例如梵衍那国“有鍮石释迦佛立像，高百余尺，分身别铸，总合成立”；中国唐代的炼丹术著作中也很推崇波斯鍮铜。可见在唐代以前，古罗马、印度、波斯诸国的黄铜工艺水平已经很高，生产规模想必也很可观。所以应该估计到我国炼制鍮铜的技艺最初是得自外国的经验。

虽然世界上很多地区很早就掌握了以锌矿石点化红铜为黄铜的技艺，但炼取到金属锌则相当晚，因为锌是最难冶炼的金属之一。有这样几方面的原因：以炭还原氧化锌的还原温度为904℃，但锌的沸点仅907℃，所以还原出的

金属锌会立即挥发跑掉，很难捕集到；金属锌的蒸气一遇热空气或二氧化碳又会被再度氧化，又恢复成氧化锌；如果把锌蒸气快速冷却，若温度过低，又会凝结成锌粉，而不成锌锭。所以炼锌必须在密闭的反应罐中进行，在罐的上部要创造条件使锌蒸气在大约500℃左右的温度下冷凝下来（锌的熔点是419℃），但又不流回罐的下部加热区。古人哪里懂得这些道理，所以只能是在长期的摸索后才能逐步取得成功。正因为这样，在古代，炼锌术的发明是一项冶金学和化学上的辉煌成就。

我国至迟在明代中叶已掌握了这项高难度的冶金工艺。当时人把这种金属称为“倭铅”，可能是因为当时中国东南沿海一带倭寇猖獗，品性凶残，而金属锌“似铅而性猛”，“此物无铜收服，入火即成烟飞去”（宋应星语），所以就给它取了这个怪名。此外，还有些地方称它为“白铅”，因它性质似铅但色白。据吕震所编《宣德鼎彝谱》记载：宣德三年（1428）工部曾奉勅大量铸造鼎彝器，供郊坛，宗庙，内廷陈设。用料中有“倭源白水铅”17 000斤。按“倭源”与“倭铅”（“铅”古字为“铅”，读yán）读音极近，所以它大约就是金属锌。1917年别发洋行出版的《中国百科全书》记载：在广东曾发现一些锌锭，上面注明是万历十三年（1585）制造的，经分析含锌98%。到了清代初年，黔西、滇东北成为我国炼锌业的中心地区，雍正年间（1723—1735）云贵总督、贵州巡抚的奏折中已大量提到两省生产倭铅的情况，例如雍正二年时云南省运往贵州供铸

币使用的倭铅就达50万斤。

关于炼锌工艺的现存文字记载，中外学者都承认最早的见于明末宋应星于崇祯十年（1637）所著《天工开物》，那段文字是这样的：

每炉甘石十斤，装载入一泥罐中，封裹泥固，以渐砑干，勿使见火拆裂。然后逐层用煤炭饼垫盛。其底铺薪，发火煅红，罐中炉甘石熔化成团。冷定毁罐取出。每十耗其二，即倭铅也。

书中还附有插图。在封闭的泥罐中发生了如下反应：



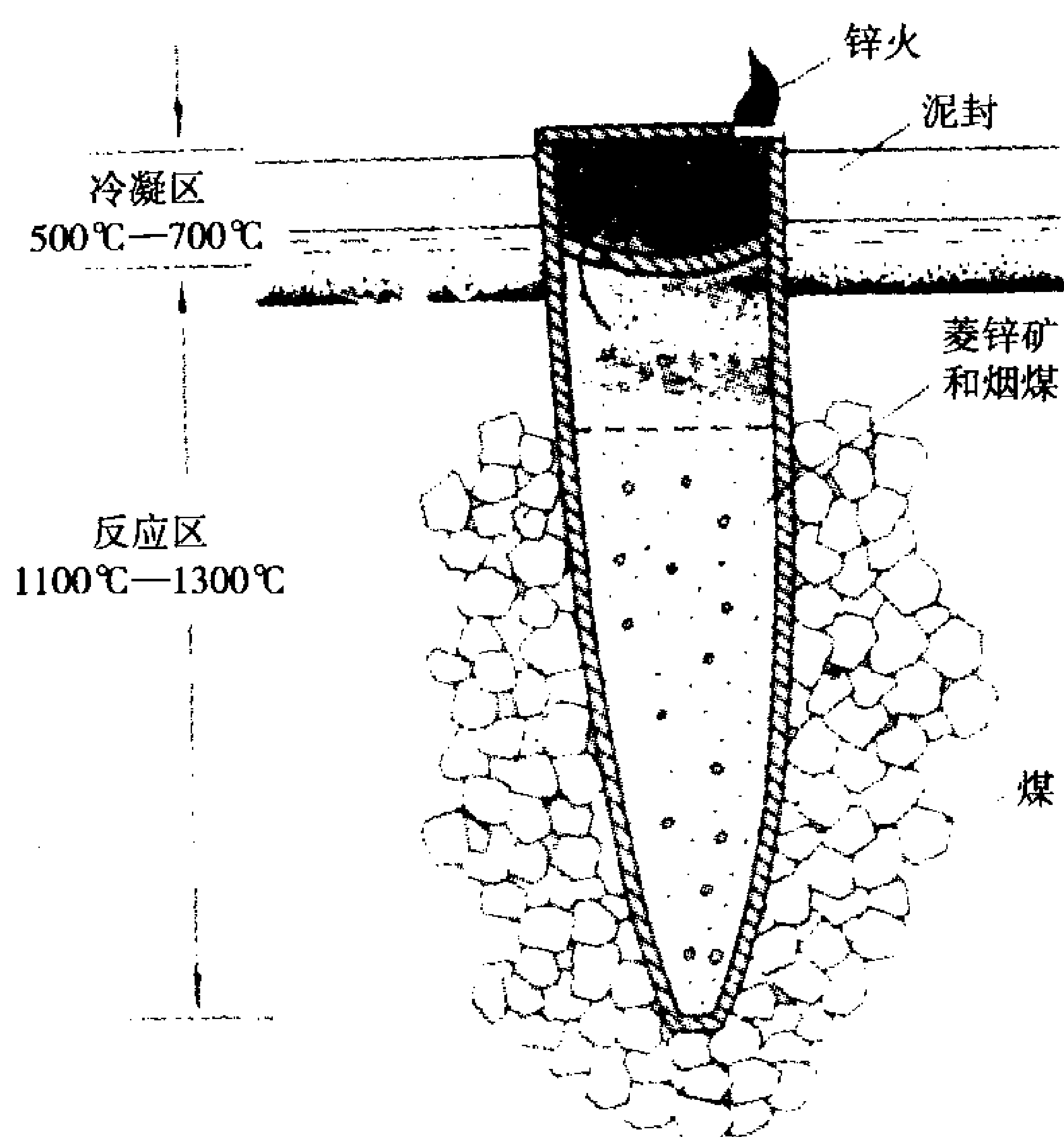
$$ZnCO_3 + C \xrightarrow{1100℃-1300℃} Zn + CO + CO_2$$

但是锌蒸气在罐顶冷凝后是如何被收集起来的，文中和附图都未做说明。幸而至今黔滇山区仍然保存着明代以来的传统炼锌工艺。近年曾有科学史家赴贵州章赫县妈姑地区做了实地考察，探明原来在炼锌泥罐的上部有一个罐兜，锌蒸气通过“兜鼻子”在盖上冷凝后，便坠流到罐兜中，十分简便、巧妙，冷凝温度大约在500℃。




升炼金属锌

（采自喜咏轩版《天工开物》）




炼锌罐剖面

（采自《中国大百科全书·矿冶卷》）

# 四　中国古代独特的两种白铜

中国古代曾经发明和研制出两种灿烂的银白色铜合金，一种是砷白铜，是用砒霜点化成的；一种是镍白铜，是用铜矿石与含镍矿石一起合炼制得的。

砷白铜的渊源很早，它完全是中国炼丹术活动的成果。在晋代时，就已经有方士用雄黄（$As_2S_2$）点化红铜成为砷黄铜了，那是一种含砷在5%左右的铜砷合金，当时叫“雄黄金”。隋代方士苏元明对此就很有经验，他是把雄黄和草木灰（含有丰富的 $K_2CO_3$）一起加热，先制得所谓“伏火

雄黄”（即砷酸钾），再用这种“点化药”与红铜、木炭一起合炼，便得到雄黄金了。到了唐代后期，前文提到的那位方士金陵子发展了这种技艺，他先把剧毒的砒霜（$As_2O_3$）与面粉用水拌和揉成团，粘在一根柳木棍上，阴干，然后把红铜熔化，把粘着砒霜团块的木棍直插到液态铜的下层，不断搅拌，$As_2O_3$ 中的砷很快被炭化的面粉还原成元素砷，并立即溶解在铜中。经反复多次后，当铜中的含砷量超过10%时，就生成了银白色的铜砷合金，也就是“点铜成银”了，他称之为“丹阳银”。金陵子就是这样以极巧妙的方法完成了一项极危险的化学试验。这种白铜质地很硬，雪白如银，非常漂亮。但它有毒性，而且日久天长后，其中的砷会慢慢挥发以致逐渐变黄，色泽不能持久，所以没有发展成为一种实用的合金。但在古代能点化出这种炼制难度很大的合金，应该说是一项很了不起的化学成就。

镍白铜自古是云南、四川地区的特产。中国古籍有所谓“鋈”（wù），或许就是这种白铜。东晋人常璩写了一本书《华阳国志》，其中谈到“堂螂县因山名也，出银、铅、白铜、杂药”。按堂螂县即今云南会泽、巧家一带，那里产的白铜可以肯定是镍白铜。这表明镍白铜在晋代时已经炼成，并贩运到中原。据《唐书》记载，那时只有一品大官所乘的牛车才允许用白铜的装饰品。及至清代，云南白铜的生产达到了鼎盛时期，白铜的面盆、墨盒、香炉、烛台、水烟袋远销海内外，极受欢迎。嘉庆年间成书的《滇海虞衡志》曾描述了当时云南生产白铜“居肆之众，器别之多，

工匠之自远而至”的盛况。清代还有很多著作述及云南白铜的场矿和税收情况，但都没有明确说明炼制白铜所用的矿品和冶炼方法。

1946 年，近代矿产地质学家于锡猷对镍白铜生产做了实地调查，写了一本书，名叫《西康之矿产》，首次阐明了云南传统白铜工艺的详情。近年又有人对四川会理县（川滇交界处）的白铜传统工艺做了进一步考察，他们了解到炼制白铜的原料是镍铁矿（硫化镍铁，四川会理县力马河、青矿山诸处都有古镍矿遗址，可以采集到古矿样）和黄铜矿或黝铜矿（CuO），其冶炼过程是先将两种矿石混合起来放在冶铜炉中炼成所谓的“冰铜镍”（主要成分为 $Ni_2S_3$、$Cu_2S$ 和 FeS），再放入煅铜炉中反复焙烧，除去其中的硫质。接着又返回冶铜炉中以木炭把它还原成粗制的镍铜合金。最后以精铜与此粗制合金在 1 300℃—1 400℃ 下合炼，便得到白铜了。但通常所谓的云南白铜中一般还特意掺了黄铜或倭铅，所以是一种 Cu—Ni—Zn 三元合金，含铜 40%—58%，含镍 7%—32%，含锌 25%—45%，据说可使白铜“色亮而韧”。

18 世纪时，中国云南白铜经东印度公司贩运到欧洲，备受青睐，非常昂贵，价钱仅次于金银，所以仅充作贵族私邸的装饰。直到 1832 年，英国人汤麦逊（E. Thomason）才仿制成这种合金。次年，德国的罕宁格（Henninger）两兄弟也仿制成功，取名叫“德国银”，从此镍白铜才在欧洲大量生产和推广。

有些科学史家不了解中国古代有两种白铜，所以把“白铜”都解释成镍白铜，发生过不少差错，所以读书时要注意分辨，凡指明用砒石点化的白铜都是砷白铜。

## 五　中国古代多种多样的钢铁冶炼工艺

我国人工冶炼铁较西亚两河流域和埃及要晚。据现存记载和对出土文物的考察，大致可追溯到春秋时期，再早的传说和推测就不大可靠了。《左传》记载，春秋时晋国人赵鞅曾率军队到汝滨，在那儿征收生铁，铸造了一个刑鼎，上面铸书了范宣子的刑书。《管子》一书（虽为后人托名管仲所撰，成书较晚，但内容多取材于春秋时齐国官府的档案）曾记载：“凡天下名山五千三百七十一……出铁之山三千六百有九”。东汉时人赵晔的《吴越春秋》说：春秋时吴王阖闾命工匠干将“采五山之铁精”进行鼓冶，锻造宝剑，他在妻子莫邪的协助下终于炼成两把锋利无比的名剑。这些记载都是有较大参考价值的。从出土文物看，迄今最早由人工冶炼的铁器可举出这些：在甘肃灵台出土了春秋晚期的铁柄铜剑；在江苏六合县程桥出土了春秋晚期的块炼铁铁条和生铁丸；在长沙识字岭楚墓出土了生铁臿（锹）；在长沙窑岭山出土了楚国铸造的铁鼎。从时间上看与文献记载大体一致。当然，在更早的时候，我国先民还曾接触过陨铁，不过那不是人工冶炼的。例如，1972 年在河北藁

城县台西村商代中期遗址中出土过一件铜钺，其上镶有铁刃，经过科学鉴定，那是用陨铁嵌铸到铜钺上去的。那么怎样鉴别人工冶炼的铁和陨铁呢？主要根据是两条：其一是古代的人工冶铁中必然含较多的硅酸盐类夹杂物，而陨铁中不会有。其二，陨铁中总含有较高含量的镍（大约5%）和一些钴，而且镍、钴在铁中的含量呈高低相间的分布。

在古代，炼铁的原料主要是富铁矿石（赤铁矿）。把它与木炭混合后，放在炼炉中点火鼓风，进行冶炼。木炭燃烧，既造成高温，又生成还原氧化铁的一氧化碳。实际上需要的冶炼温度要在1 000℃以上。按照一般的发展规律，原始的冶铁可能只是利用自然通风或用皮橐鼓风，温度不会太高，生成的铁不致液化，所以产品是半熔融状态的铁块，矿石中的其他未还原物质和岩石类杂质（矿渣）不能离析出来，便与铁形成一个熔块，因此得趁热反复锻打，挤出其中大部分的夹杂物。这种铁就叫做块炼铁。生产这种铁费工多，劳动强度大，生产效率也低。但它含炭极低，接近于纯铁，熔点虽高，但质地柔韧，易于锻造加工。随着冶炼技术的提高，人们不断加高炼铁炉的身高，强化鼓风，炼铁炉逐步从地坑式发展成竖炉式，燃烧强度就会加大，产率就会提高。但也引起新的问题，随着冶炼温度的升高，铁中渗入的炭量也会增加，矿石中的硅、硫、磷经过还原后也会渗入铁中，这样便会得到另一品种的铁，即生铁。因含硅、硫、磷等杂质，熔点会降到1 150℃左右。

固然容易获得铁水，与炉渣可以较好地分离，也便于铸造，而且生铁质地坚硬耐磨。但也出现了严重的缺点，即非常脆，几乎完全失去了锻造的性能。

从冶铁进步史的角度来看，值得重视的是我国生铁与块炼铁居然同时出现，而在欧洲，虽然很早就掌握了块炼铁技术，但到14世纪才利用生铁。我国所以能在较早的时期就炼出了生铁，大概与我国青铜冶炼技术的高度发展有关。因为像铜绿山冶铜遗址中所发现的那种鼓风式竖炉如果强化鼓风，那么在加入铁矿石的情况下就有可能炼出生铁来。

我国这两种冶铁工艺在相当长的一段时间里是共存的。块炼铁虽然工效低，但工艺和设备简单，产品又有优良的锻造性能，在炭火中进行渗碳，即可成钢，因而是古代锻造铁和钢的重要原料，它适应了当时社会锻制兵器和工具的需要。自春秋晚期以后，历代的以块炼铁或以它为原料的渗碳钢所锻造的器物几乎都被发现了。例如大冶铜绿山古矿井出土了锻制铁工具；西安半坡战国中晚期墓葬出土了铁凿；河北易县燕下都出土了各类锻造兵器；河北满城汉墓出土了铁兵器，包括中山靖王刘胜的铠甲（由2 859片锻铁甲片缀成），它们都是块炼铁的制品。即使在西汉末期发展出了炼钢技术以后，块炼铁仍然流行，例如北京顺义县东汉砖石墓出土的铁器、陕西唐代懿德太子墓出土的铁剪、北京元大都顺承门外（今宣武门内）出土的长铁刀，还都是用块炼铁（或夹炒钢）锻制的。

我国古代的生铁先后发展出了四个品种。白口铁出现最早，前述六合县程桥出土的铁丸和长沙出土的铁鼎都是典型的白口生铁制品。其中所含的碳以碳化铁状态存在，这种生铁质硬而脆，断口呈银白色。它的优点是耐磨，所以适合制作犁铧之类的农具。我们的祖先很快就给它找到了恰当的用武之地。第二种生铁是灰口铁，因为其中含硅较多，而它能促使铁中的碳石墨化。因此小片的石墨使这种铁的断面呈灰色，而基体变成了含碳低的铁，所以其脆性减小。这种铁的铸造性能好，凝固收缩小，适用于铸造较精巧的物品。目前最早的灰口铁出自满城汉墓，是用来制作车上的锏（轴承）。由于灰口铁中含有石墨片，有一定的润滑作用，所以制作轴承正是它的专长。第三种是麻口铁，其性能介于上述两种生铁之间，在铜绿山和满城汉墓都出土了麻口铁制品。第四种是韧性铸铁。当把白口铁加热、保温，缓慢冷却时，其中的碳便会以团絮状石墨析出，而基体相当于低碳钢或中碳钢，这种过程现在叫“退火”，我国古代把这种工艺叫做“柔化处理”，所得的生铁就是韧性铸铁，这是冶金史上的一项重大发明。这种处理技术，我国先民早在战国时期就开始摸索，在两汉至南北朝期间得到了广泛的发展。出土的韧性铸铁器物则不胜枚举。

历来的生铁主要消耗在铸造各种农具、车具上。另外还有一些别的利用，说来饶有趣味。南宋以后曾用生铁大量铸造炮身，有的炮身长达数米，重量从数百到数千斤；西汉中山靖王墓的夹墙里、唐代乾陵墓道的砌石间、著名

的隋代赵州桥的石块间原来都浇灌了生铁水，难怪坚固无比，这种工艺叫做“冶金固隙”；河北沧州后周所造的铁狮子是用10余万斤生铁铸造的；山西晋祠的四个大铁人则是赵宋时的大型生铁铸件；浙江雁荡山能仁寺的大铁锅，直径达2.2米，注明宋代元祐七年（1092）造，重达27 000斤。此外，古代铸造的铁塔很多，泰山有一座明代嘉靖间铸造的铁塔，13层，全高竟达10多米。

如果说我们的祖先在生产和利用生铁方面总结出过丰富的经验，那么他们在摸索多种多样的炼钢工艺上，则贡献出了更多的聪明智慧，发挥出了更大的创造才能。可以说，我国是世界上最早生产钢的国家之一，如果抛开那些不大可靠的传说和揣测，比较确凿的记载和出土文物可以证实，早在春秋晚期，即冶铁诞生不久，就已向炼钢过渡。

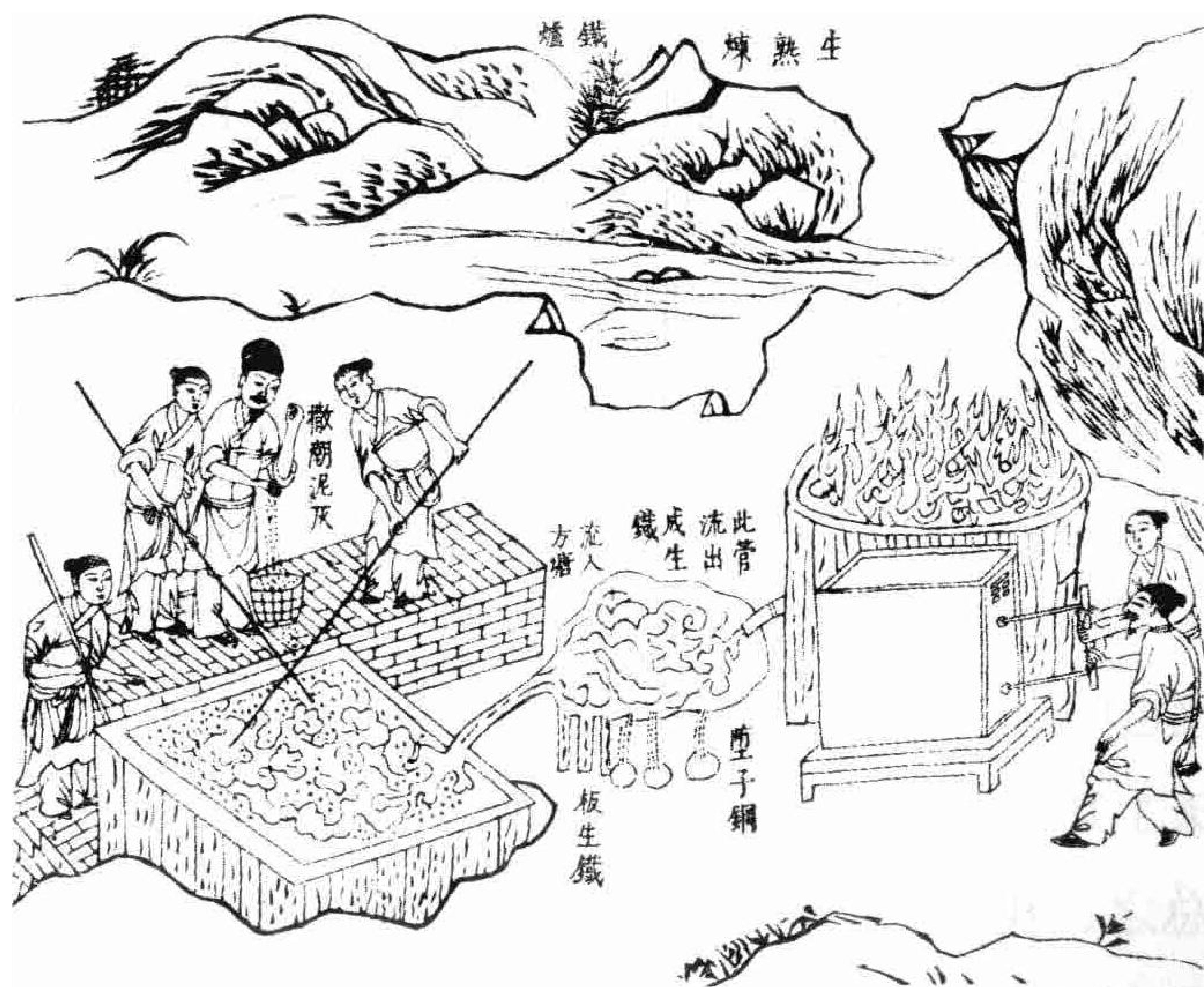
从长沙杨家山65号楚墓（春秋晚期）中曾出土一把铜格铁剑，经金相检验，证明它是钢制的，这是目前发现最早的钢器。在易县战国时期的燕下都也出土过钢剑，经过检验，揭开了战国时期炼钢技术的奥秘。它是以块炼铁为原料的，把它放在炭火上加以锻打，在排挤出其中夹杂物的同时，炭从表面渗进去，所以形成表面炭多，内部炭少的现象。锻打后铁片延伸，工匠便折叠起来继续锻打，并打制若干片锻接成剑身。因此在剑的横截面上就形成了含炭高低相间的分层结构。这就是中国最古老的所谓渗炭钢的炼钢方法。工艺比较简易，所需温度也比较低，当然生产效率也较差，质量也不大好。还值得一提的是，燕下都

出土的渗碳钢有的业经淬火。可能初时是工匠们为了使锻成的刀剑冷却得快些，便趁热把它浸到冷水中，后来发现这样做可使钢变得坚硬，于是便逐步形成了一项专门的淬火工艺过程。

工匠们在炼制渗碳钢的过程中，当然会发现反复加热锻打，次数越多钢件就越坚韧，于是便发展出了百炼钢工艺。“百炼”可以使钢的成分均匀化，夹杂物减少和细化，使钢的质量显著提高。这种钢可算是我国古代钢铁材料中质量最高的品种。冶金史家们曾检验了满城汉墓中的刘胜佩剑，就是百炼钢制品，而且刃部经过局部淬火，所以背部柔韧而刃部坚硬、锋利，可谓柔刚结合。这正是《汉书·王褒传》中所说：“巧冶铸干将之朴，清水淬其锋。”这表明淬火工艺在西汉时已达到成熟阶段。这种钢质量固然很高，但可以想象，“千锤百炼”是十分艰辛的劳动。据说，曹操曾请名匠为他炼制五把宝刀，竟费了三年之久。他把这种刀称为“百辟刀”，意思是说它极为锋利，连妖魔鬼怪都会被它吓跑。也正因为这类制品锻造辛苦，手艺精湛，所以备受后人称颂。浙江省龙泉县相传是欧冶子曾经造剑的地方，后人建有欧冶庙，至今仍是“龙泉宝剑”的产地，享誉中外。这也正是因为那里的匠师们继承和发扬着我国两千多年来的百炼钢传统工艺的结果。

西汉后期，在我国炼钢史上出现了一次重大的技术革新，创造了以生铁炼钢的新工艺，那就是“炒钢”。炒钢是把生铁加热到熔化或基本熔化以后，放在陶质熔池中继续

加热并不断搅拌，借助空气中的氧把生铁中的碳及硫、磷等部分地氧化掉而成为钢。当然，在古代的技术条件和知识水平上，炒钢中的碳含量很难控制在理想的状况，而往往是一炒到底，把生铁炒成了熟铁，所以炒熟铁与炒钢实质上是一回事，熟铁就是含碳已极少的炒钢。在东汉以后，随着炒钢—熟铁这种新工艺的出现，有些百炼钢就转而改用熟铁为原料了。在山东临沂地区苍山出土过一把东汉永初六年（112）造的“三十炼”大刀，是目前发掘到的最早的以炒钢为原料的百炼钢类型制品。这种百炼钢质量极高，东汉后历代名剑宝刀多是用这种工艺锻造的。《晋书》记载，有一种名叫“大夏龙雀”的百炼钢刀，被誉为“名冠神州”、“威服九区”，大约就是以炒钢为原料锻造的。




生铁炒钢

（采自《天工开物》）

大约在晋到南北朝时期，又有一种别开生面的“灌钢”技术问世。这种炼钢工艺的科学原理是根据生铁含碳成分过高，质硬而脆，熟铁含碳又过低，质柔不坚。而生铁较熟铁相对来说熔点相当低，如果把生铁与熟铁相互配合，放在一起加热，则生铁熔化，渗入熟铁中，两者性质便会折中起来，所以“生熟相加，炼成则钢”（宋应星语）。这种炼钢工艺到了南北朝时期就有了明确的记载，当时南朝的一位医药与炼丹大师陶弘景就说过：“钢铁是杂炼生鍒（róu，指柔软的铁，即熟铁）作刀镰者。”东魏的一位道士綦（qí）毋怀文曾用这种钢锻造了一把宝刀，称之为“宿铁刀”，据说极为锋利，他做过一次表演，把铁甲叠成 30 札，手起刀落，竟截为两半。那么又为什么叫“宿铁”刀呢？《北齐书·方伎列传》有所说明：这种刀所用的钢是使生铁与熟铁同宿一起，如两性交配一样，把生铁精烧熔后灌注到熟铁中去，连宿数次，于是成钢。当时的匠师们对钢和铁还没有多少科学知识，居然能从祖祖辈辈的长期炼钢经验中总结出这种巧妙的方法，实在令人惊叹佩服。到了宋代，灌钢工艺更趋成熟，北宋学者沈括的名著《梦溪笔谈》对它的介绍就更清楚了。那时是把熟铁条屈绕成盘，把生铁块嵌陷在盘条间，用泥封固起来，入炉烧炼，炼成后取出锻锤成钢。他说这种钢也叫“团钢”。这种工艺一直到明代仍很流行。宋应星的《天工开物》中也有翔实的介绍。

总之，我国冶铁技术虽然兴起较晚，但生铁冶炼和炼钢技术则后来居上，进步很快，不断革新，在世界钢铁发展史中，明代以前曾长期走在前列。

# 第三章

# 中国炼丹术和制药学中的化学成就

中国医药学大致可分为医学和药学两大部分，与古代化学有关的是药学部分。但中国古代的药学，特别是制药学较医学的发展要晚很多。在远古的时候，人类对疾病的原因还弄不清楚，产生过很多迷信的想法。例如商代的人认为疾病和死亡是神鬼或祖先所降的祸祟或惩罚，所以那时一旦染上疾病，便请巫师占卜，并作祈祷、祭祀，祈求神、祖宽宥。固然偶尔也曾用骨针穿刺静脉放血，刺破痈疡排脓，或用尖锐的细小石片（称作砭石）割剖疖疽，但至今没有发现商代人用药治病的记载。直到春秋战国时期，人们才开始注意采集以植物药为主的药物治病。所以中国药学，传统上称作“本草”。从前期本草学著述的内容看，主要是讨论各种药材的药性、生理效应、主治疾病、产地、采集季节和加工炮制的方法，只偶尔提及某些化学性质。大约到宋代以后，又附记些药方。可见单纯的药学家（不从事炼丹术活动）初时并不注意对天然药物的提纯和化学加工，更绝少研究药物的人工合成。唐宋时期的本草著作中虽已有一些是人工通过化学过程制作出的药剂，如灵砂、轻粉、粉霜、铅霜、铅丹、砒霜等等，但究其根源，实事求是地说则绝大多数是炼丹术活动中的发明，经由炼丹家的研究、推荐而进入医药行列的。

中国的方士较医药学家则有过分的奢望，希图实现人

的长生不死，羽化成仙。为了达到这种目的，初时也是把希望寄托在神仙的身上。所以战国时齐国、燕国的国君以及后来的秦始皇都曾听信他们的诡言，不断掀起过大规模的寻仙求不死药的航海活动，结果都失败了。于是又有人倡导“食金饮玉”，但也没有收到什么效果。后来在汉代初年便兴起了炼丹术，专门从事这种活动的人被称为炼丹术士，但一般仍称为方士。他们主要是以某些矿物为原料，按设想的配方，放在密闭的器皿中（最初是土釜，后来是铁或铜制的丹鼎，甚至金、银的盒子，称作神室），加热升炼，希图用人工的方法制取到可令人长生不死的神丹妙药。虽然这种活动必然要以失败告终，但是他们却认真地观察了化学反应，做了大量的化学实验，制取到了一系列自然界所不存在的化合物，也人工合成了很多非常纯净的化学制剂，这种活动也唤起他们对化学变化的规律进行思考、探讨，形成了原始的化学思想。所以炼丹术活动最后虽然消亡了，但那些有科学价值的成果实际上并没有湮没，那些有医疗效果的制品为医药学家所继承和发扬光大，并且也启发了医药学家对化学的研究，致力于新药物的合成。所以明代以后的本草著作中就很注意总结这方面的知识和经验了。而且实事求是地说，中国古代的很多炼丹家其实就是早期的医药学家，并兼通医术。例如东晋时的葛洪、南朝时的陶弘景、唐代的孙思邈、孟诜，五代时的大明（道号日华子）等都是很有声望的医药学家，又都是大名鼎鼎的炼丹家。所以中国炼丹术对古代化学和制药学是作出

过重大贡献的。炼丹术化学是古代化学的极重要的组成部分，或者说是化学的原始形式。

## 一　漫谈中国炼丹术的理论思考

中国古代的方士们自从海上寻仙求不死药的活动失败以后，便决心自己动手炼制那种奇物。但是天地极大，万物众多，又从何下手？哪些物质经过加工，可以服食，还竟能使人“神仙度世，与天地相毕”呢？这就要靠方士们的一番神妙的想象了。在他们看来，根据经验，人若气绝神散就要丧命，血尽躯朽就要身亡，因此为求灵魂永驻，生命不竭，那就要内充神气，外捍筋骨。于是他们设想，一方面要修身养气：“行气导引”，以使身神不离舍，“惜精守气”，以使“华盖明，耳目聪，举身无病，邪气不侵”，这就是中国养生术中的所谓“守一胎息”；另一方面就得要服食某些能捍筋健骨而使肌体免于衰老、伤残的药物，于是那些千年不朽、百炼不消的矿物与金属便被方士们看中了。其首位的是黄金，东汉时期的一位炼丹术大师魏伯阳就说过：“金入于猛火，色不夺精光。自开辟以来，日月不亏明，金不失其重。……金性不败朽，故为万物宝，术士服食之，寿命得长久。”东晋时的葛洪说：“黄金入火，百炼不消，埋之毕天不朽”，所以吃了可以“炼人身体，令人不老不死”。再者，在中国方士们看来，人若能步入长生不死的境界，也就是仙人了，而对于仙

人，方士们更有一番憧憬：他们能“与天地相毕，与日月同光；坐见万里，役使鬼神；举家升虚，无翼而飞，乘云驾龙，上下太清，漏刻之间，周游八极”。总之，最大的特点是可以羽化飞腾，遨游太空。所以，在中国古代总是把长生不死和羽化飞升联系在一起。因此，那些见火易飞、去质轻化的（用现在的科学语言说，就是容易升华的）物质，在方士们看来就是一种灵异的东西，吃了或许可以感染上灵气，换骨轻身，进而乘云御龙，遨游宇宙。因此，丹砂（红色硫化汞）、水银也就成为他们心目中的另一类灵丹妙药了。因为“丹砂烧之成水银，积变又还成丹砂”，它“细理红润，积转愈久，变化愈妙，能飞能粉，能精能雪，能拒火，能化水，销之可以不耗，埋之可以不坏”，真是灵异奇秘，所以魏伯阳说：丹砂进入五脏六腑，“雾散若风云，熏蒸达四肢”，所以吃了可以“泥丸溢充，丹田丰隆，三神并悦，乘云如梦”。

中国的方士把人工修炼的“黄金制剂”称为金液，把经过几度转炼的丹砂称为神丹，两者合称为金丹，认为它们是最神圣的仙丹大药，“凡欲长生，而不得神丹金液徒自苦耳”。他们对医药学家普遍采用草木药很不以为然。葛洪就说过：“世人不合神丹，反信草木之药。草木之药埋之即腐，煮之即烂，烧之即焦，不能自生，焉能生人乎?”所以他们把自己的长生术理论归结为“藉外物以自坚固”。也就是说，他们天真地把金石草木的坚实与柔脆和人身体质的健壮与虚弱、生命的长寿与短促这两种本质根本不同的事物等同了起来，而异想天开地妄图把金丹的抗蚀性与升华

性机械地移植到人的躯体中去。

但是方士们并不主张服食天然的黄金和开采出来而未经升炼过的丹砂。因为初时确有人服食过真黄金，然而却丧了命。所以方士们又编出一套“理论”，说黄金在山石中千万年间是由于积蓄了太阳的精气而生成的，所以性质大热，因此有大毒，人吃了就会销烧人的骨髓，以致焦缩而死。于是他们便主张设法用矿物药为原料，在丹鼎中修炼出黄金的精华，制造出人工的黄金（称为药金）。至于天然的丹砂矿物，他们认为其中那些不能飞升的渣滓，对人有害无益，所以最好是人工制作，再经几转几返的修炼，才能成为神丹。于是，这就掀起了变炼活动，丹房就成了原始的化学实验室。当然，除金液、神丹之外，在中国炼丹术中还有另外一些丹药，但大部分是多种矿物的混合升华物，主要成分不外乎颜色鲜红、很像丹砂的铅丹（$Pb_3O_4$）和汞粉（HgO），色泽金黄的雌黄、雄黄（$As_2S_3$ 和 $As_2S_2$）以及黄丹（PbO）、砒霜、氯化汞等。方士们所用的矿物原料品种很多，有所谓“五金八石”，铜、铅、锡、铁以及丹砂、雄雌黄、曾青、矾石、慈石、石胆、礜石、硫磺、硇（náo）砂、白盐、消石等等都是他们常用来变炼的药物。

当中国的方士们决定走炼丹的途径以求长生后不久，他们就开始对修炼金液、神丹的技艺寻求理论指导，即金石矿物通过怎样的配伍原则可以产生出这种神奇物质。很快，他们便逐步把我国自西周以来已流行起来的阴阳学说运用到了具体的炼丹术上，也可以说就作为他们认识一切

化学过程、化学变化的理论基础。当然，这种理论指导也有一个发展过程。开始时还相当抽象，只是个一般化的原则。几百年后则具体化、条理化了。东汉时著名方士魏伯阳写了一部炼丹术的纯理论性著作《周易参同契》，运用《周易》的阴阳学理来阐述炼丹术，这部书中有大量“日月”、“男女”之说，都是以比喻手法来阐明炼丹的基础就是阴阳两情交媾，当交感合乎常规，金丹修炼就会成功；而“乾坤（即阳阴）者，《易》之门户，众卦之父母”，故炼制金丹与《易》虽异途而理则归一。例如他说：“乾刚坤柔，配合相包，阳禀阴受，雄雌相须，须以造化，精气乃舒。观夫雌雄交媾之时，刚柔相结而不可解，得其节符，非有工巧，以制御之。”又说：“男女相须，含吐以滋；雄雌交杂，以类相求。”这都是强调阴阳二要素之配化乃炼丹术原理之大要。他犹恐世人不明此理，于是又进一步做了有趣的比喻：“牝鸡自卵，其雏不全”；“雄不独处，雌不孤居。玄武龟蛇，盘虬（qiú）相扶，以明牝牡，毕竟相胥。假使二女共室，颜色甚姝，令苏秦通言，张仪为媒，发辨利舌，奋舒美辞，推心调谐，使为夫妻，弊发腐齿，终不相知。”可谓千叮万嘱，炼丹之举绝不可违阴阳相匹的原则。但是在炼丹过程中究竟如何具体地运用这个原则，他却没有讲出来，或一时还讲不出来。大约到了唐代，炼丹家们对那些矿物原料的化学性质，对看到的那些化学变化进行了归纳总结，并对这些知识以阴阳学理来统率。于是他们把各种矿物药分为阳药和阴药两大类，认为理解和运

用阳药与阴药间的两性交媾、消长变化、彼此共济和相互制约是掌握炼丹原理的关键。他们说，炼制神丹妙药就是“取阴阳之精，法天地造化之功，水火相济，自无入有，以成其形”，经过这一过程，阴阳相制，于是“阳魂死而阴魄亡，乃夫妇之合情，阴阳之顺气”，修炼便告成功，大丹便孕育而出。若违反这个原则，那么“孤阴不育，寡阳不生”，必然导致失败。至于哪类药物属阳性，哪类药物属阴性？固然中国的方士们始终未能提出一个明晰的定义，但有一些基本见解可以作为通则。他们通常是把容易燃烧、颜色赤黄、见火易飞（升华）的矿物，隶归阳性。例如黄金是“积太阳之气熏蒸而成，日之精也”；硫磺见火起焰，是“火石之精气”；丹砂色泽鲜红是因生于“炎方”（南方），“禀离火之气”；雄黄生于“向阳之山”，在火上一经加热，便飞飏升腾；曾青〔蓝铜矿，$Cu_3CO_3(OH)_2$〕颜色青绿，在五行中属于东方木，所以它们都属于阳性。而那些好伏不动，志性沉滞，形质顽狠，不能燃烧或形成于阴山水旁的，则隶归阴性，例如黑铅，形色晦暗，五行中属于北方水；汞色白，其状如水似银；硝石（$KNO_3$ 或 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）生成于湖边水旁或阴湿角落，被认为是深秋时节从“积寒凝霜之土地而生”；硇砂（$NH_4Cl$）、矾石〔$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$〕生于阴山，白色结晶，被认为是“积冰凝之，结水变成”，所以这些药物都属于阴性，功能是可以制伏极阳的金石。例如唐代的一位炼丹家张九垓在其《金石灵砂论》中说：“一阴一阳曰道。圣人法阴阳，夺造化，故阳药有七，金二石五，

黄金、白银、雄雌黄、砒黄、曾青、石硫磺，皆属阳药也；阴药有七，金三石四，水银、黑铅、硝石、朴消，皆属阴药也。阴阳之药各禀其性而服之，所以有度世之期、不死之理也。”固然，这种说法和这样的物质分类法用现在的眼光来考察并不很科学，但确曾指导着古代的方士炼制到不少重要的化合物。例如他们用水银和硫磺合炼出了红色硫化汞；用丹砂与明矾、消石升炼出了氧化汞；用丹砂与矾、盐合炼出了氯化亚汞；用雄黄和硝石升炼出了砒霜；用金属锡与雄黄升炼出了二硫化锡（金黄色彩色金）等等。所以阴阳学说在中国丹药化学上是起过积极作用的。

那么天然的金石矿物为什么在丹鼎中可以被修炼成神丹，品质低贱的铅锡铜铁为什么可以点化成金银？古代的方士们怎么会相信这种尝试会获得成功？为何会产生出这样的信念？当然，神仙思想是一个根源，但不是主要的。更重要的是他们对金石物质在自然界中发生演变的认识中，还流行着一种见解：天然金石物质随着时间的推移，会自然地朝着自我完善的方向转变。可以称之为“自然进化论”。炼丹家们并认为某些物质在自然界中可以逐步完成向黄金，甚至向长生不死神丹的转化。不过，所需时间是极为漫长的。这种议论很多，既相当古老，又延续久远。例如有这样一些说法：

雌黄千年化为雄黄，雄黄千年化为黄金。

真液与离宫（南方）之气千余年结为水银，又一千年结为朱砂，如松脂入地千年化为琥珀之类也。

有丹砂处皆有铅及银（水银），右雄左雌。抱持日月阴阳气，四千三百二十年乃气足，而成上仙天人还丹（即长生大药神丹）。

我国古代方士们在这种思维过程中产生了一个非常革命的思想，就是人为地创造一种环境，使这种自然进化的速度加快。在他们看来，金属冶炼就是这种可能性的有力凭证。于是他们相信，把金石药物放在丹鼎中，靠着阴阳的配媾，仿照天地造化的原理，辅之以水火相济的促进，便可以极大地加快进化的日程，那么人工修炼神丹，变炼铜铅为黄金、白银都可以在短时间内完成。基于这种想法，他们认为丹鼎就是一个缩小的小宇宙，在这个"小宇宙"中由于有水火相济，时光进行得很快，药物在其中一日可相当在外界俗世过了许多年。例如唐代丹经《丹论诀旨心鉴》就说：丹砂皆生南方，向日相近，感气积年而生也，4320年气足乃成自然还丹。而今有仙人秘教，只要火候依节符，炭数斤两应爻卦，乾坤施行运转逐日，火候自然相邀，则一时辰可当一年，而一年12月，一月30日，一日12时（时辰）。一年360日，故在丹鼎中孕育一年，便可当自然中4320年矣。因此今下界神仙修炼铅汞，阴阳交感，变通灵化，一年神丹赫然炼成，服之亦可长生羽化，与天地同功。所以宋人程了一的《丹房奥论》就说："一鼎可藏龙与虎（指汞与铅），方知宇宙在其中。"可见古代的炼丹家很有一股志气，决心要巧夺天工。所以他们对丹鼎、坛炉和炼丹火候几乎都是模拟他们理解的大宇宙来设计和掌

握。在这项认识和实践中，固然确有不少神秘主义甚至迷信的色彩，但他们相信在丹鼎中能够仿造出自然界中存在的，而且更加完善的物质，这种想法无疑是正确的，已在现代化学实验室中被千万次地证明了；而且通过“水火相济”也的确可以极大地加快化学变化的速度，更千真万确是科学的，所以我们对“金石自然进化论”的思想以及模拟宇宙，创造小宇宙的气魄和行为应给予高度评价，它是原始化学思想和活动的精华部分。

## 二　中国炼丹术中的实验设备

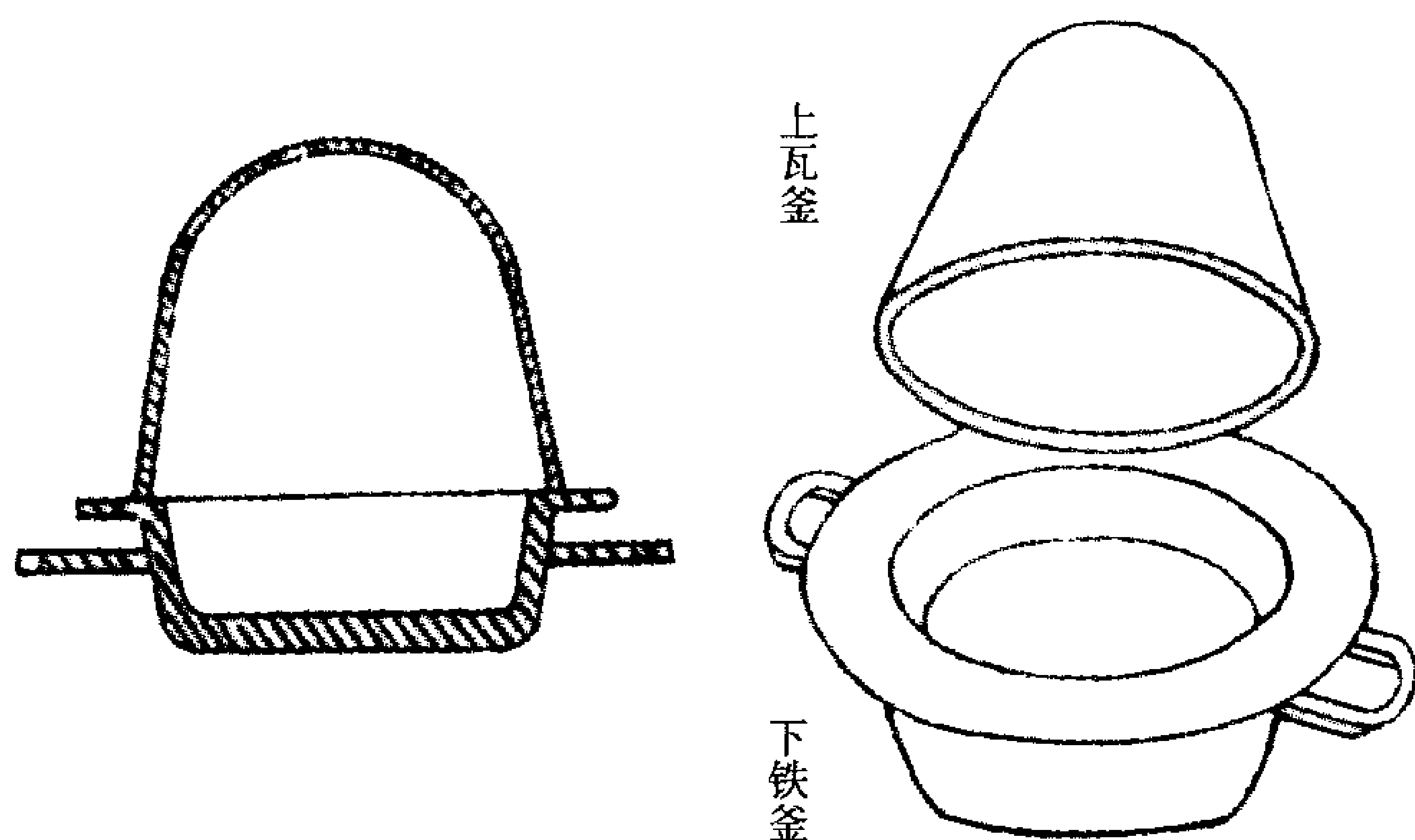
既然炼丹术是化学研究的原始形式，那么古老的中国炼丹术中使用的设备就可以视为最古老的化学实验仪器了，当然也应算作中国古代化学成就的一个重要方面了。

中国炼丹术中炼制神丹的基本化学过程是把金石药物按方士们设想出的某些配方或混合起来，或按一定布局放入反应器中加热，而把升华反应产物用适当的方法冷凝，然后收集起来。

使用最早、应用最久的反应器是丹釜，它由上、下两个用黄土泥烧制的土釜组成，药物放在下釜中，再倒扣上釜，缝际用封泥泥住，然后加热下釜，升华的丹药便冷凝在上釜的内壁上，所以是采用空气冷凝的方式。汉代制作“五毒丹”的方法是“合黄堥（móu，黄土釜），置石胆、

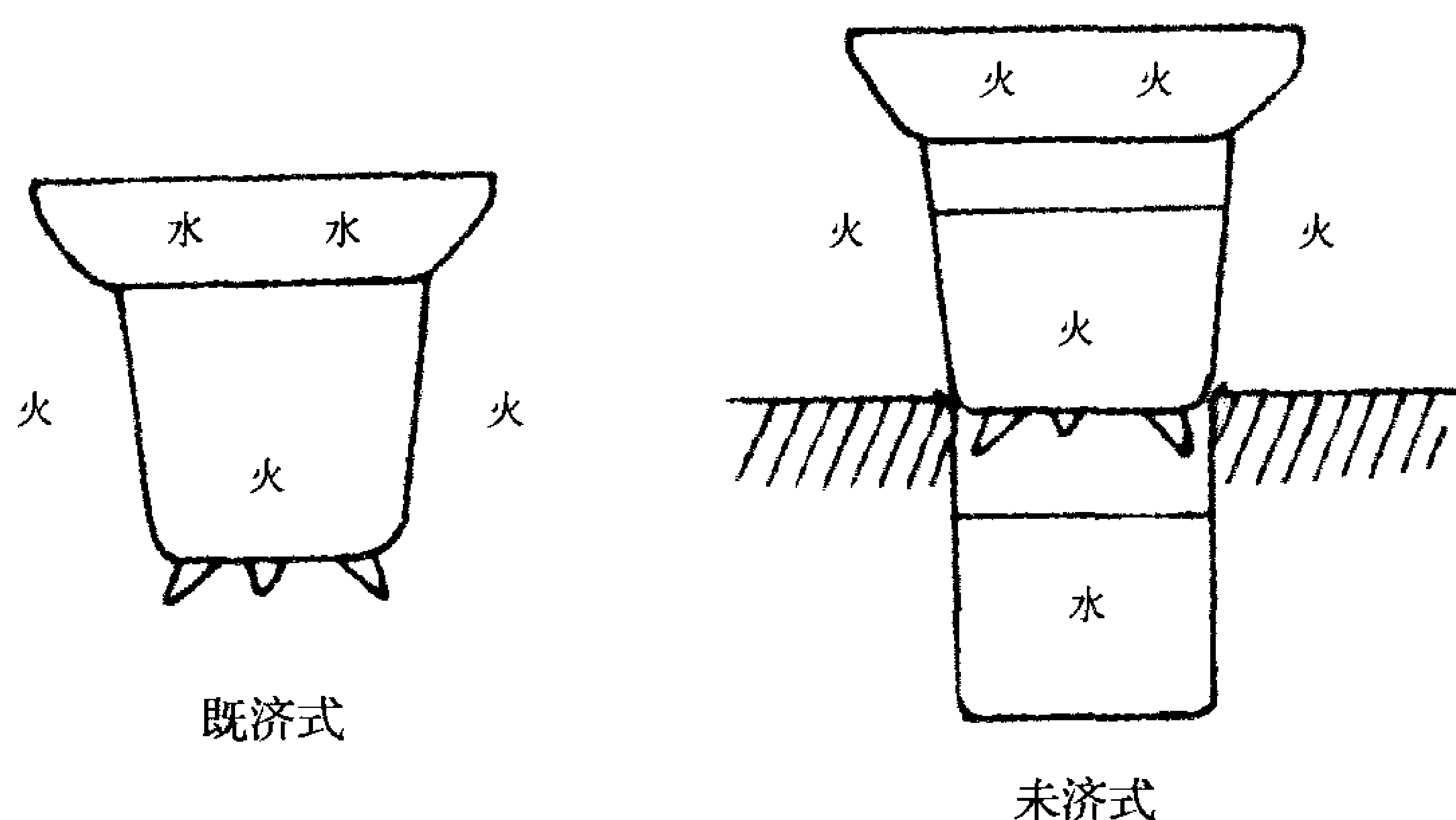
丹砂、雄黄、礜石、慈石其中，烧之三日三夜，其烟（即升华产物）上著，以雄鸡羽扫之。”这是一个制疡科药的工艺，但从它可以看出，早期炼丹术的反应器就是移植了制药的设备。这种上下土釜的反应器一直沿用到隋代。

到了隋唐，开始出现金属制造的丹釜。这是根据隋代丹经《太清石壁记》的描述绘制的上瓦下铁的丹釜。唐初时医药与炼丹大师孙思邈所推荐的丹釜也是这样的。但要明确，下釜虽然是铁制的，只是求得坚固耐用，但应用时内壁上要敷以一层厚厚的黄泥，干燥后才使用。显然，他们通过炼丹试验已经知道，金属铁往往与炼丹药物在加热时会发生化学反应，改变升炼的产物，破坏预期的效果。例如孙思邈就用这种设备升炼“赤雪流珠丹”，即制取金黄色晶亮的精制雄黄，如果铁下釜内壁不敷上泥，则得到乌黑的团块（金属砷）。炼丹家是不会把这种“晦恶”的物质视为神丹妙药的。



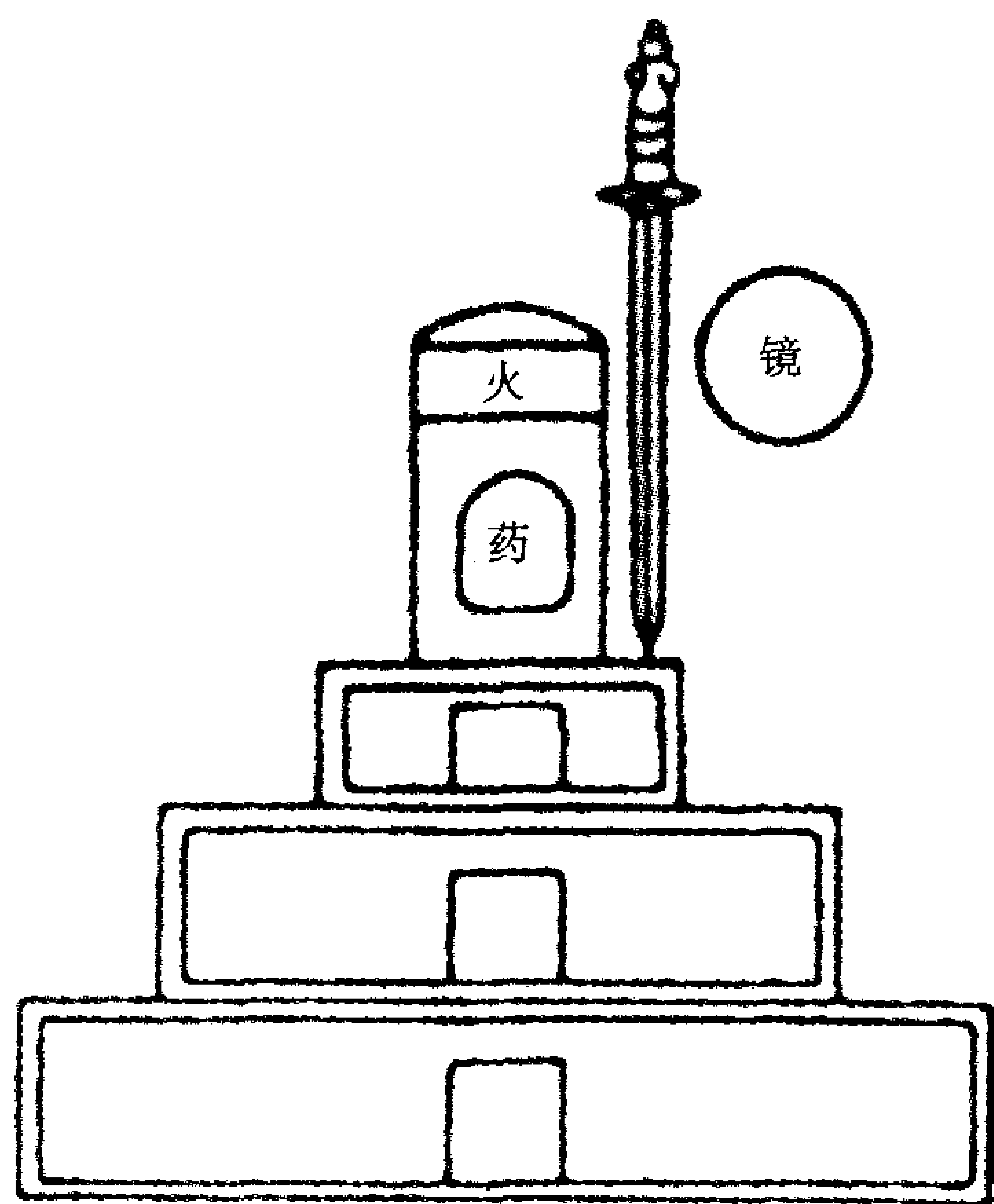

中国炼丹术中的上瓦下铁丹釜
（采自陈国符《道藏源流续考》）

唐代后，升炼反应器改称为鼎。放置金石原料以备加热的鼎叫火鼎，贮放冷水以冷凝升华物（即丹药）的鼎叫水鼎，所以合起来叫水火鼎。初时的水火鼎很简单，是分别制造，组装而成的，根据火鼎与水鼎的相对位置，水火鼎可分为既济式与未济式两种。因为六十四卦中，既济卦（䷾）是坤上乾下（或上水下火），所以既济炉因以为名；又因未济卦（䷿）是乾上坤下（或上火下水），未济炉也因此而得名。有时为了长时间地缓慢加热火鼎，又往往将全套水火鼎放入一个大罐（又被称作“匮”）中，以热灰来加热。及至宋代，已出现定型的、结构复杂的未济炉与既济炉。下图中的一些水火鼎是从宋代丹经《金华冲碧丹经密旨》、《稚川真人校正术》和《丹房须知》上摘录下来的。在未济炉上装配了流水冷凝管来冷却下部的水鼎。设计如此精巧，可以说已接近现代化学实验仪器了。

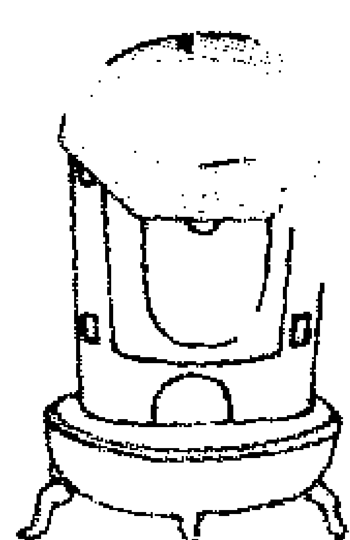
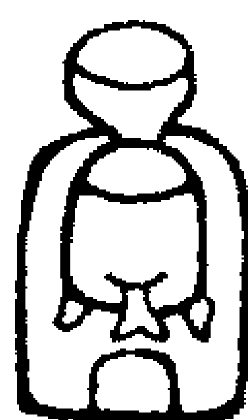



中国炼丹术中的水火鼎
（采自陈国符《道藏源流续考》）

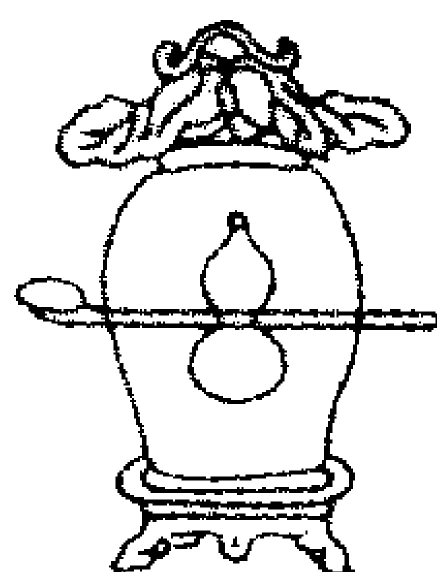
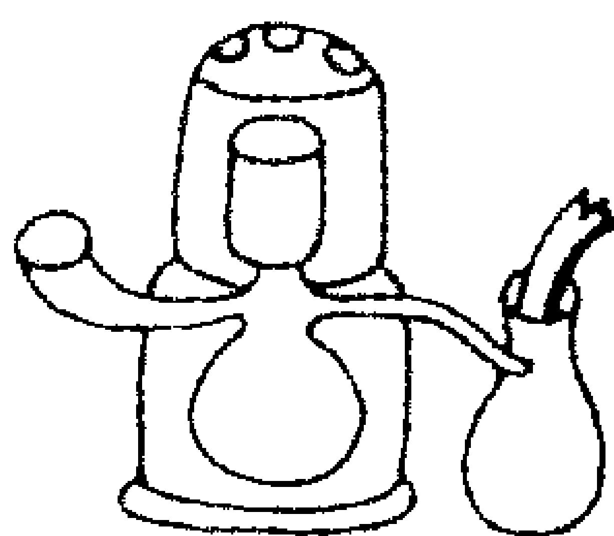
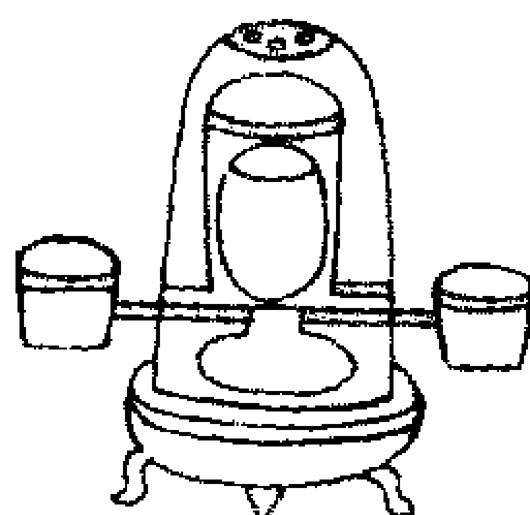
唐宋时期，丹鼎一般要放置在一座坛台上，这种台叫丹台。在神秘主义和迷信色彩笼罩下的古代炼丹术中，丹台的设计也颇有讲究，典型的丹台如下图所示，这种丹台称为“龙虎丹台”，见于唐人孟要甫所撰《金丹秘要参同录》中。其设计思想很有趣，不妨略为引述几句，他说：“炉（丹鼎）下有坛，坛高三层，各分四方，而有八门（每方二门，图中仅绘一门）。”三层坛是与天、人、地相合，八门是象征八风。他又说：“南面去坛一尺，埋生朱（丹砂）一斤，线一寸，醋拌之；北面埋石灰一斤；东面埋生铁一斤；西面埋白银一斤。上去药鼎三尺，垂古镜一面，布二十八宿五星灯，前用纯钢剑一口。炉前添不食井水一盆，七日一添。用桃木板一片，上安香炉，各处置，昼夜添。”关于坛上置剑，目的是镇伏鬼魅邪魔，称为“大要宝金之器”；垂镜一面，目的大概是驱赶荒郊野岭（古人炼丹都得寻人迹难到的名山海岛）的精怪老魅，作用与后世的“照妖镜”相同。



中国炼丹术中的丹台
（采自赵匡华《中国炼丹术》）

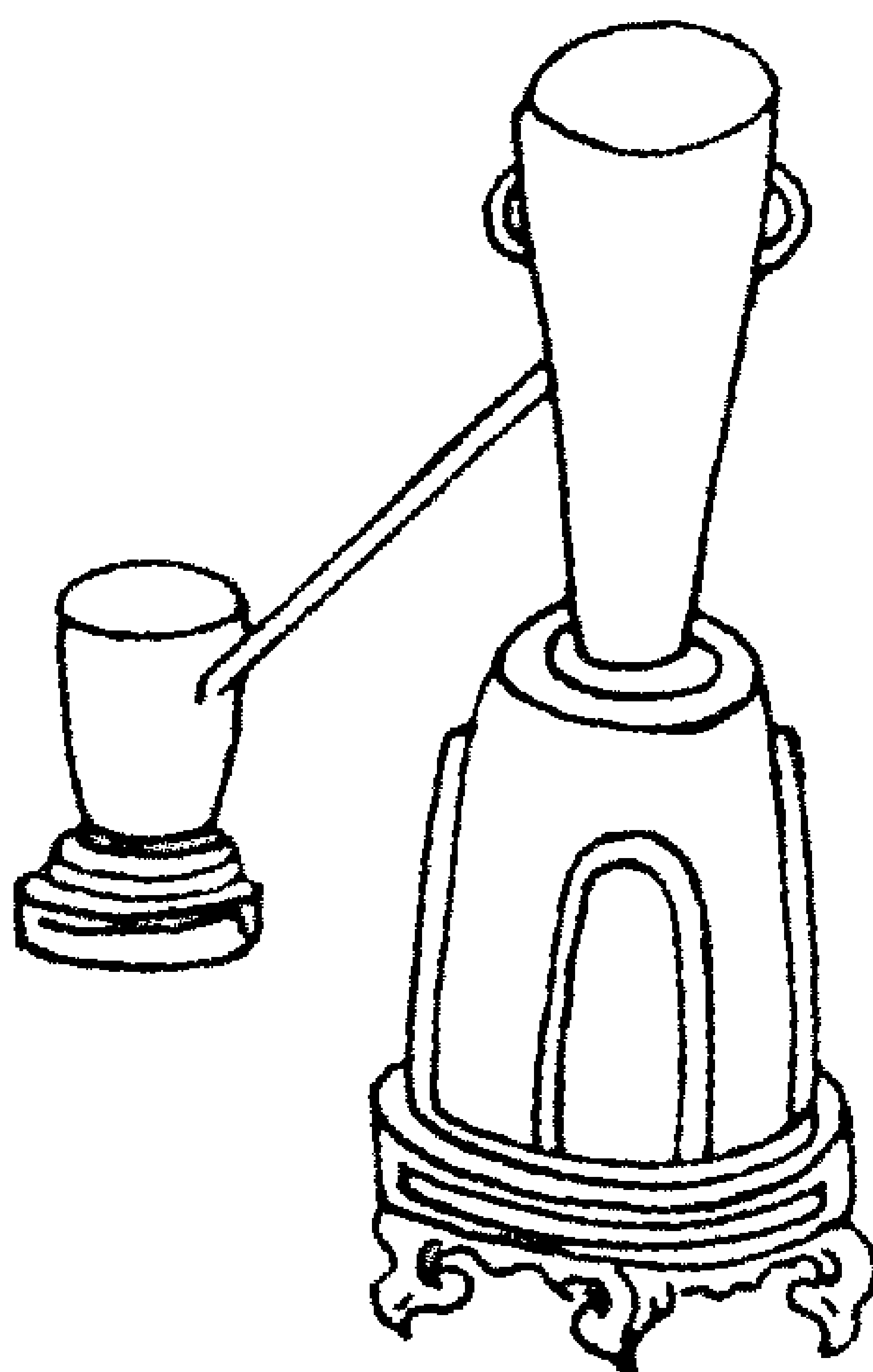
既济炉

未济炉

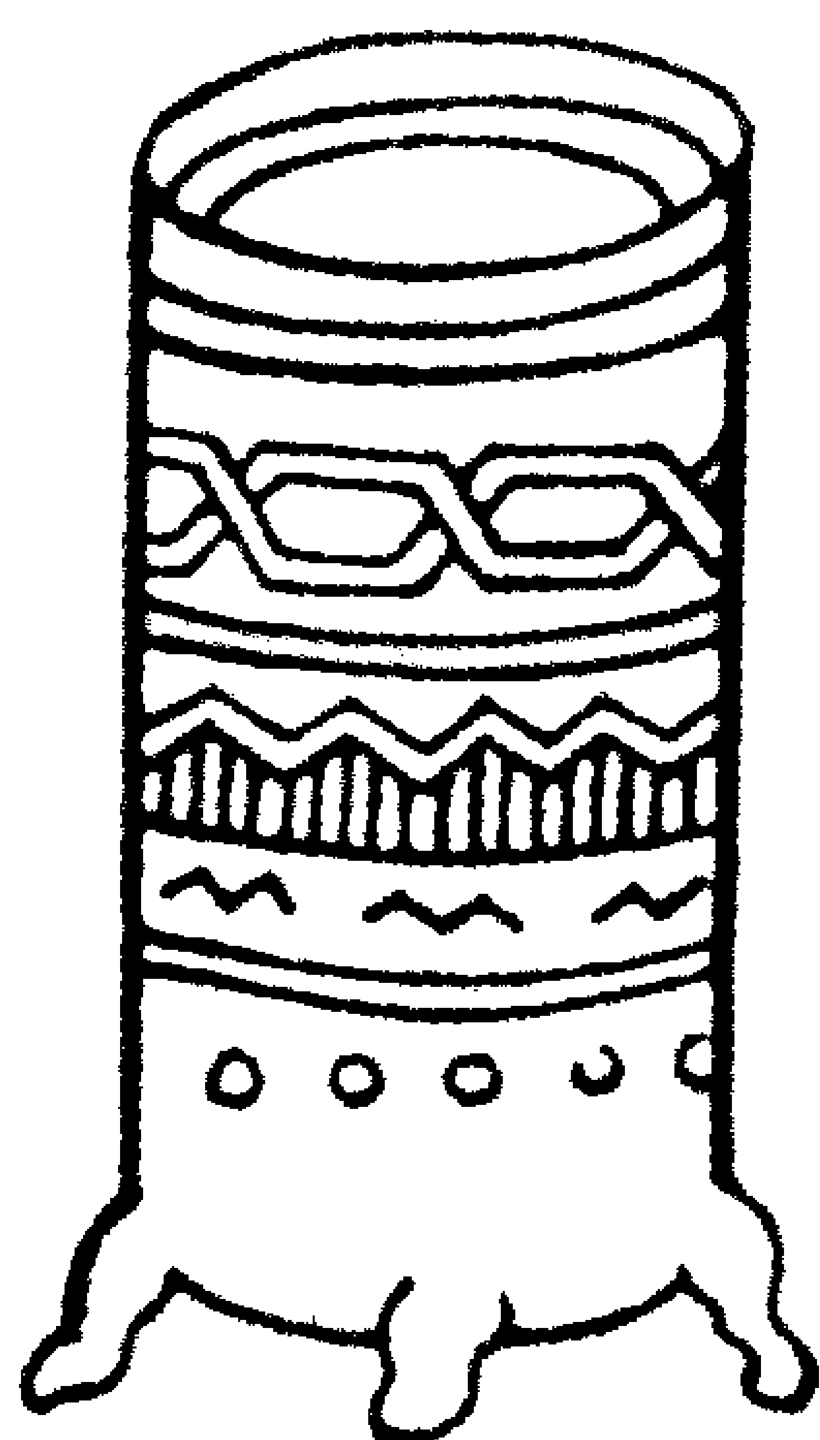
中国炼丹术中的既济炉与未济炉
（采自赵匡华《中国炼丹术》）

还很值得记上一笔的炼丹设备是宋人设计、制造的一种专门抽炼水银的“飞汞炉”（见《丹房须知》），外貌如下图所示。遗憾的是讲解文字不清晰，图中也似有遗漏部分（如作为水鼎的盖）。



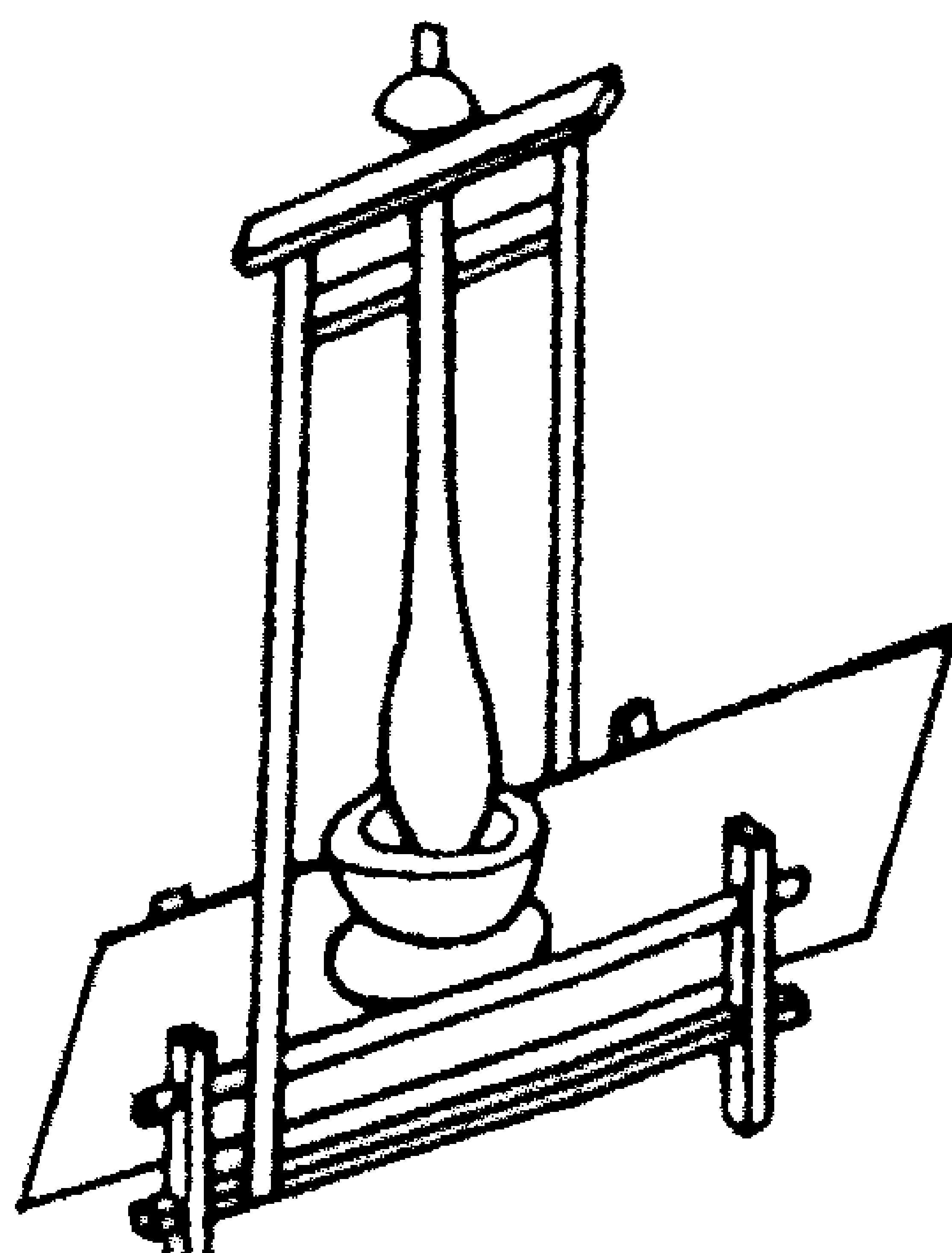
中国炼丹术中的抽炼水银炉
（采自《丹房须知》）

在丹鼎中，除加热的鼎外，还有一种叫做“悬胎鼎”。它实际上就是一个大罐，罐中放水，有时放醋。把药物用帛、布包扎起来，上端用棉线扎紧后悬挂在鼎内，并浸入水中，加热煮。通过热水把药物中的某些成分浸取出来，而又避免药料渣滓混进溶液。所以这是一种水法炼丹的设备。后世某些中药汤剂也是用这种方法熬制。这种操作可以免却过滤的手续，想得相当巧妙。有的悬胎鼎制作得很精美，它是丹经《上阳子金丹大药》中记载的。



悬胎鼎
（采自《金丹大要》）

炼丹术中也用到研磨的操作。先把各种药物分别地加以机械碾碎，然后再混合，这样显然可以加大不同药物间的接触，加快反应速度。在古代中药房中大概很早就有了乳钵和那种现时仍可见到的船形轮式研磨器。而在宋代丹经《丹房须知》中却记载了一种很讲究的乳钵，如右图所示，但可惜未做任何说明，不知如何操作，看来似乎有一定程度的自动化，而它的名字却叫“沐浴”。



中国炼丹术中的“沐浴”
（采自《丹房须知》）

在我国古代炼制人造黄金、白银的方术（一般叫黄白术）中还另有一些设备，有关的神秘说教更多，但并不复杂，对后世近代化学的启蒙也没有多大意义，这里就不多说了。

在中国古代炼丹术中没有玻璃仪器，没有蒸馏设备，这是较阿拉伯和西欧炼金术逊色的方面。

## 三　中国古代丹药化学的成就

1980年，四川成都“丹道医家”张觉人先生在其九秩高龄之际，写成了《中国炼丹术与丹药》一书，是他70年行医制药的经验总结，又是他几十年登山涉水、访友寻师收益的精粹。书中辑录了中国丹药中最有效最通用的秘验方剂约30个。其中的“乾坤一气丹”、“金龟下海丹”、“混元丹”、“毒龙丹”被称为玄门（即道家）四大金刚，向来是“丹道医家”每代只传一人的秘方，几近绝传；其他如九转灵砂，太乙小还丹，中九丸、红升丹、七星丹、大乘丹等等也都是经过临床实践证实确有疗效的方剂，可见该书内容十分珍贵。不过把这近30种的丹药归纳起来，从炼制方法看，不外“升”、“降”、“烧”三种；从丹药成分看，最主要的，基本上是硫化汞、氧化汞、氯化汞三个类型。所以我国古代制取这三种圣药的成果正可以作为中国丹药化学成就的典范。

### （一）氧化汞

这是中国炼丹家以水银为原料制得的第一种神丹妙药。它是一种鲜红色的化合物，外观和硫化汞非常相似。方士们只要把水银在空气中缓缓加热，温度不要太高（要控制在500℃左右，若超过此温度，生成的 HgO 又会分解），就可以得到这种物质。他们初时大概是在偶然中得到了它，但又未能分辨出它与天然的丹砂（HgS）有什么区别，所以误认为硫化汞加热可以生成水银，水银受热又可以返还为丹砂，而把所得到的 HgO 错当成 HgS 了。所以《神农本草经》有“水银……熔化还复为丹”的话；葛洪所著《抱朴子·内篇》中也有“丹砂烧之成水银，积变又还成丹砂”的误解。大概是南朝的陶弘景最先把这两种物质区分开来，他把单纯加热水银得到的氧化汞称之为“汞粉”。但在空气中加热制取这种物质，温度难以控制，收集也困难。在东汉时，方士们也是在偶然中把水银与铅丹放在封闭的土釜中加热，居然很顺利地得到了它。这种“丹砂”直到唐代时仍有人尊之为长生仙药。及至明代，医药学家继承了这种丹药，并且改进了升炼的配方，以水银、焰硝（$KNO_3$）和绿矾（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）三味药合炼，可以更顺利地得到这种物质，产率高，产品纯净。因为是用三种原料合炼成的，所以把它称之为“三仙丹”，从此它由内服的丹药转变为外用的疡科圣药。这个配方最早见于明代万历四年（1576）刊行的陈实功所著《外科正宗》。此后，这个丹药的配方又不断稍有改进。清初时蒋士吉为了

增加其疗效，又在原料中增加了些雄黄，把这种丹药改称做“红升丹”。不过“红升丹”的成分中已含有一些砒霜（$As_2O_3$）了。后来的乾坤一气丹、混元丹、七星丹、七珍丹、九龙丹、五福滚浓丹等，都是这种丹药的进一步发展，主要成分也都是 HgO，专治痈疽疔毒、梅疮瘰疬，功能为拔毒、去腐、生肌、敛口，可见它在中医疡科药中地位的重要了。

### （二）红色硫化汞

我国大约在隋代时才人工地用水银和硫磺两物合炼得到了这种化合物。虽然水银和硫磺在室温下一旦接触就会发生化合反应，但生成的是黑色硫化汞，我国古代呼之为“青砂头”，颜色很难看，炼丹家一时不会对它感兴趣的。把这种黑色物质放在密闭的土釜中加热，使它升华，才会凝结成鲜红的硫化汞。升炼成功这种红色物质的最早记载出现于前文提到的那位茅山道士苏元明所撰的《太清石壁记》中，他把这种丹药命名为“太一小还丹”。唐代以后，炼丹家们进一步把它称之为“灵砂”，据唐人黄休复所撰《茅亭客话》记载，这是因为传说猴子吃了这种丹药就能学人说话。这就更增添了它的灵异色彩，更加使方士们对它着迷。从此，升炼灵砂就成为中国炼丹家倾注了最多心血加以钻研的技艺，有所谓“九转七返”之说，即把硫化汞炼成水银（称为“转”），再把水银与硫磺合炼返回成硫化汞（所以称为“返”），如此多次反复。他们认为这样做，“积转越久，变化越妙”，所得丹砂就越加灵异奇秘。

天然丹砂自古就是中国本草中的重要一员。《神农本草经》就说它能“养精神，安魂魄，益气明目，杀精魅邪恶鬼，久服通神明不老”，可见汉代时就已经认为它既可作长生药，又可作健身药了。明代时，药学家们则改称人工硫化汞为“银朱”。宋应星所撰《天工开物》对升炼银朱的方法有翔实而且图文并茂的记载。据他说，若按其所刊载的工艺，每一斤水银可得到 14 两上等银朱，外加次银朱三两五钱，效益是相当高的了。银朱的医疗效用主要是治癫痫犯乱，驱邪疟，解胎毒，润心肺。张觉人曾说：据师传，银朱的灵活用法有 30 条之多，都确实行之有效。

### （三）氯化汞

氯化汞有两种，一种是氯化高汞（$HgCl_2$），俗名升汞；一种是氯化亚汞（$Hg_2Cl_2$），俗名叫甘汞，都是白色的结晶粉末。中国的炼丹家们早就制取到了这两种药剂，他们称呼升汞为粉霜或水银霜、霜雪；称呼甘汞为轻粉或水银粉。但因为它们都可用丹砂（或水银）、矾和盐等共炼而得到，外貌也相似，所以初时方士们常




升炼朱砂
（采自喜咏轩版《天工开物》）

把它们混淆，因此我们对古书的记载必须根据配方才可去判断是哪一种，不可单以名称为据。其实分辨这两种物质也不难，升汞易溶于水，而甘汞难溶于水。

中国的炼丹家们先炼制到的是轻粉，其基本配方是丹砂（或水银）——矾（明矾、绿矾都可以）——盐。升炼轻粉的配方最早的见于东汉问世的炼丹术著作《太清金液神丹经》，但用的原料品种过于庞杂。在西晋问世的《崔氏方》中，配方就简化很多了。及至宋代，在《灵砂大丹秘诀》一书中就出现了上述最简明的基本配方，并且从此定型。

升炼粉霜的基本配方就是在上述升炼轻粉的配方中再增添一味焰硝。因为添加了这种氧化剂，所以产物变成了氯化高汞。我国大概在东晋时期成功地炼制出了粉霜，配方出现在那时问世的《神仙养生秘术》一书中，不过配方是水银—硫磺—盐—硝石。后来经过逐步改进，到了元代才得到上述最简单而合理的配方，刊载在一部炼丹术著述汇编中，书名叫《庚道集》。从此制造粉霜的工艺也就定型了。中国炼丹家们并没有把这两种物质视为长生仙药，只作为炼丹的辅助性药物。但很早就研究了它们的医疗功能和生理效应，从宋代以后就都成为重要的医药了。轻粉有通便、治瘰疬、杀疥癣的功效。而粉霜在明代以后被尊为疡科的圣药之一，能治一切疮毒、溃疡、阴疽成瘘、脓水淋漓等症。清初时，疡医们又往粉霜中掺入少许砒霜以增加其疗效，这种丹药就是著名的“白降丹”，最早刊载在吴

谦的《医宗金鉴》里。后来的“金龟下海丹”、“八乘丹”、“八虎闹幽州”、“九龙归大海”、“水火金丹”、“一点雪”、“毒龙丹”以及眼药“紫金霜”等“丹道医家”所称颂的圣药，也都是以 $Hg_2Cl_2$ 为基本成分的。

### （四）铅制剂与砷制剂

除了汞制剂之外，中国丹药化学中对铅制剂的修炼也是成绩斐然的。铅所以引起炼丹家的注意，是因为它在化学反应中颜色变化多端，可生成黄色的黄丹（PbO）、橘红色的铅丹（$Pb_3O_4$）和白色的铅粉〔$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$〕及铅霜（醋酸铅）。在这些化合物中，铅粉是早在炼丹术兴起以前就制造成功的，制造方法大概是偶然发现的，因为早在商代时我国已大量酿造酒了，酿好的酒往往是贮存在铅罐里，当时的酒浓度不大，容易进一步发酵被氧化变成醋，于是铅便会慢慢溶解到醋中，生成醋酸铅。这种溶液吸收了大气中的二氧化碳，便会沉淀出碳酸铅来。春秋战国时期，铅粉已是普遍应用的化妆品和白色颜料了。

把金属铅放在铁锅中缓慢加热，待熔化后，继续焙烧，铅就会被空气氧化，先生成黄丹，进一步又生成铅丹。由于 PbO 色泽金黄，铅丹貌似丹砂，因此双双被方士看中，视为神丹妙药。特别是对铅丹的炼制，有过不少发明。唐代炼丹家发明了硝磺法，使铅丹的制作效率显著提高。其做法是先把黑铅熔化，加硫磺和焰硝，不断搅炒，直到完全变为红色铅丹为止。到了明代，医药学家把这项工艺进一

步改进为硝矾法，即把铅与白矾、焰硝一起加热。显然这是制造“三仙丹”配方的推广。制造黄丹则比较简单，把金属铅或铅粉用猛火焙烧就可得到了。这种物质又是“灰吹法”冶炼银的副产品，就是俗名叫“密陀僧”（唐代时曾由波斯国传入，“此胡言也”）的物质，所以唐宋以后的炼丹家和医药学家也就不大特意制造它了。铅丹和黄丹自古就已经都是医药，《神农本草经》已有著录。

中国炼丹家制造铅粉的工艺，一直继承着上述的古法，但也有改进。他们发现，把金属铅先制成铅汞合金，再悬挂在醋罐中，“以醋气薰蒸”，反应要快得多。然后把刮下来的浮粉（即醋酸铅与碳酸铅的混合物）摊在纸上，置于炕上以炭火煨烤一个多月，便成为上好的铅粉了。这种革新工艺初创于唐代，到了明代为医药学家所继承并加以完善，并成了常规的制法。至于造铅霜的工艺基本上与铅粉相同，只是“以醋气薰蒸”时，要注意加以密封，与大气中碳酸气隔绝。早先时，因人们不懂得铅粉与铅霜的差别和生成的科学道理，所以总是收集到铅粉。及至唐代，炼丹家知道了它们的区别：铅霜易溶于水，味甜（有毒），摸上去有凉意，所以就开始下工夫研究它的制造方法了。唐代时，有一本叫《玄霜掌上录》的炼丹术专著问世，就是专讲铅霜的制造方法、性能以及它在炼丹术中的作用的，“玄霜”就是指醋酸铅。及至宋代，这种药剂进入了医药行列，说它功能消痰、止惊悸、解酒毒、疗胸膈烦闷。

中国炼丹术中也常用到砷制剂。古代方士们利用过的含砷矿物有雄黄、雌黄、砒石（不纯的氧化砷）和礜石（硫砷铁矿，FeAsS）等几种。初时，他们感兴趣的主要是雄、雌黄，由于它们颜色赤红、金黄，非常鲜艳，而且据《本草经》说，能“杀精物、恶鬼、邪气、百虫”，所以认为服食雄黄或许可以轻身体，变神仙，于是便将雄黄合入饭中，搅揉成丸来吃，因此它的隐名叫“真人饭”，所谓“真人”就是成仙的方士。孙思邈曾将这种“真人饭”放在丹鼎中升炼，制取到了“焕然晖赫”的升华雄黄针状结晶，命名为“赤雪流珠丹”。据他说：若遇暴死、垂死之人，将此丹以酒灌下，“少时即瘥（chài）”，“须臾即苏”，对于“小小疟疾”则“入口即愈，此药神验不可具说”。是否疗效如此之大，我们当然只好姑妄听之了。如果把雄黄、砒石、礜石放在巨大的土釜中（有充分的空气）加热升炼，那么方士们就会得到砒霜。隋代问世的炼丹术著作《九转流珠神仙九丹经》里有一个“饵雄黄法”，就是依此得到了“其色飘飘，或如霜雪，白色钟乳相连”的砒霜。据说将此药与猪肠脂合蒸，吃了可以杀体内的“三虫”（方士们认为人身体中有三种恶鬼，呼做三虫），冬季裸体也不觉冷。但由此而中毒的方士大概也不少。砒霜在隋唐之际，正式进入医药行列，被命名为“貔（pí）霜”，是说它的性质毒烈，有如猛兽“貔貅”（大概是豹类），但服少量可治疟疾、心痛、牙痛。在中国炼丹术的砷化学中还有一件很值得称道的成就，即中国方士最早发现了元素砷。因为他们把砒

霜与中草药混合起来加热的机会是很多的，而草药碳化后就会将 $As_2O_3$ 还原为单质砷。在元代辑纂的炼丹术丛刊《庚道集》中就有不少这方面的记载，并明确提到在此过程中可得“色如银”、“如黑角色”、“甚硬”的东西，它可“点铜成银”（单质砷与红铜合炼可生成银白色铜砷合金，中国方士称之为“丹阳银”），这些正是单质砷的典型特征。

## 四　硝石、硫磺与火药的发明

中国传统火药的基本成分是硝石、硫磺和木炭。硫磺也可以用雄黄代替，木炭也可以用油脂、沥青代替。而火药的发明，关键是在对硝石（又名焰硝）的识别、性能的了解以及其加工、提纯工艺的进步。

我国利用硝石是很早的，初时写作“消石”，在战国时已用做医药。其化学组成是硝酸钾。自然界中的硝石往往是土壤中含氮有机物质在细菌作用下分解、氧化成硝酸后与土壤中的钾元素化合而成的。所以每当秋高气爽的季节，它通常呈皮壳状或盐花状析出来，覆盖在地面、墙脚，这就是所谓的地霜。特别是在猪圈、马厩、厕所附近的墙角尤多。硝民扫取这种含硝的土块，置于桶内，加水浸泡。经过滤后，将滤液熬煮或晒干，就得到硝石结晶。此外，在某些岩石表面、洞穴或盐沼地带偶尔也会找到它。东汉时成书的《神农本草经》上所记载的、“能化七十二种石”

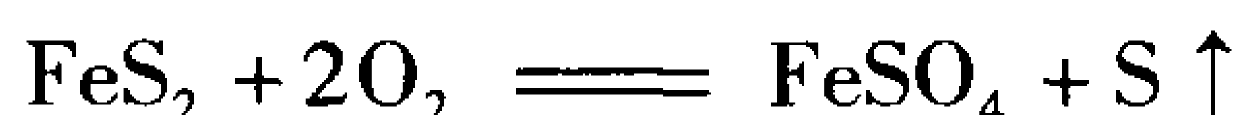
的“朴消”，根据它的“化石”性质，大概就是硝石。

中国炼丹术兴起以后，方士很重视硝石，不断摸索它的性质，说它是“感海卤之气所生，乃天地至神之物……能使七十二石化而为水，柔润五金，制炼八石，虽大丹亦不舍此”。在东汉问世的中国早期丹经《三十六水法》中，硝石就是主角。

但是在自然界中又相当广泛地存在一种叫做“芒硝”的物质，化学组成是 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$，在盐湖周围会大量析出；或以钙芒硝、白钠镁盐（即硝板）形式存在，也常从盐碱地上离析出来，外貌和硝石颇相似。而两者在我国传统的医药中，医疗功能也几乎完全相同。所以古人，特别是从先秦到南北朝时期，往往把它们混淆，古书上的记载当然也就相当混乱。什么是真硝石？长时期众说纷纭。所以要对硝石广泛采集、充分利用并准确地掌握它的化学特性，就得摸索到一些区分它们的方法。在南北朝时，陶弘景提出了一种鉴定硝石的方法，相当科学，他说：“以火烧之，紫青烟起，云是真硝石也。今宕昌（在今甘肃）以北诸山有咸土处皆有之。”就是说，把真硝石放在火焰上一烧，它会使火焰呈紫色，与芒硝不同。我们知道，硫酸钠则会把火焰染成黄色。这就是近代的焰色检定法，我国古代的方士早在1500年前就已经利用过了。但是真的运用这种方法时，又往往会遇到困难。因为在天然的硝石中总会含有一些芒硝和盐分，而钠所产生的黄色火焰，其亮度远远超过钾的紫色火焰，因此少量钠杂质的存在，就使这种

靠焰色鉴定的方法大失效力了。及至唐代，炼丹家们发明了高效的“礦硝法”来制造铅丹。其工艺过程是先利用熔化的铅与硫礦相反应，使生成硫化铅，然后加硝石一起炒，很快就会生成赤红色的铅丹，而芒硝绝无这种功能，因此这倒不失为一种鉴定硝石的科学方法。但在唐代时，炼丹家则更普遍地知道了利用硝石的助燃性可以鉴别它：把一小块待检验的硝石投到赤热的炭上，就会猛烈燃烧起来；而芒硝投火中，则先化成“水”，水蒸发尽后，变成白色似枯矾的粉末，与硝石迥然不同。因此，唐代的炼丹家对硝石性质的认识和多方利用就大步前进了，他们在这时期发明了火药也就不是偶然的了。

硫礦的研究和利用较硝石要晚些，可能是由于中原一带缺少天然的硫礦。《神农本草经》记载了它，说它“能化金、银、铜、铁奇物”，表明汉代时已了解到硫礦能化蚀各种金属。汉初时大约主要从西域火山区得到硫礦。据记载，当时悦般地区（今新疆库车一带）有火山，“山旁石皆焦熔，流地数十里乃凝坚，即石硫礦也”。不过在汉代时，中原一带也已经开始从黑色含煤黄铁矿（当时叫涅石，因是烧制绿矾的原料，所以也叫矾石）中提取硫礦了。那是一种制造绿矾的工艺：在土坯砌成的窑中，把矿石和煤炭垒叠起来，点火焙烧，便发生如下反应：



$$FeS_2 + 2O_2 \ \xlongequal{\quad} \ FeSO_4 + S\uparrow$$

硫礦便从窑的顶部冷凝下来。所以东汉时硫礦又有“矾石液”的别名。硫礦由于可猛烈燃烧，因此被炼丹家们视为

火石的精气；又称它为“将军”、“金贼”，大概正是因它能化蚀各种金属。从中国炼丹术肇兴之际，它就是一个重要角色。

中国炼丹术自始至终主要是采用火炼的方法，而硝石、硫磺又都是最常用的药剂，而且一个是“阴君”（硝石），一个是“阳侯”（硫磺），所以它们在丹鼎中相遭遇，一起被加热的机会是非常多的。若炼丹家又发奇想，再搀入些草药、油脂、蜂蜜之类的东西，就构成了一个原始的火药配方，就难免发生“炸鼎”的灾难事故。唐代时一个托名郑思远的方士写了一本评论炼丹术的书，书名叫《真元妙道要略》，曾说：“有以硫磺、雄黄合硝石并蜜烧之，焰起烧手面及烬屋舍者。”并提出警告：“硝石不可合三黄（硫磺、雄黄和雌黄）等烧，〔否则〕立见祸事。”指的就是这种情况。在葛洪的《抱朴子·内篇·仙药》中收录了一个“服雄黄法”，就是把雄黄、硝石用猪大肠搅拌了，放在坩埚中加盖火炼。在这种情况下，如果硝石的比例较大，就会发生爆炸。当然，在这些“祸事”不断发生的同时，方士们也在总结经验和教训，他们一方面想方设法避免这种“祸事”发生，于是总结了许多预先使




烧取硫磺
（采自《天工开物》）

硝石、硫磺“变性”的措施、手段，即各种各样的“伏硫磺法”和“伏硝石法”，把它们转变为其他物质，以制伏它们的“暴烈性格”；另一方面也在考虑和试验，怎样的配方可以发生最猛烈的爆炸和燃烧，尤其是那些身兼“军师”的方士对此更感兴趣，他们相信这将大大加强火攻的威力。这就引导着他们走向火药的发明和火器的研制。

在唐代的炼丹术著作中已经出现了不少的“伏硫磺”和“伏硝石”的方法。但什么时候术士们发明了火药，至今还没能准确地考证出来，众说纷纭，分歧很大，多数人倾向于在中唐。他们有这样一些根据：其时炼丹术著作中的一些伏火方，实质上是些原始火药方，而且已知会发生爆炸，所以采取了周密的防范措施，这是其一；唐德宗时，藩镇割据，李希烈占据汴梁（今开封）称帝，刘洽去讨伐，攻入宋州（今商丘），李希烈部下用方士的计策火攻，烧了刘洽的战棚和城上的防御工事，可能用的是装了火药的火箭，这是其二；据路振《九国志》记载：唐哀宗天祐初年（904—905）郑璠攻打豫章（今南昌）的叛军时曾以“发机飞火”烧了龙沙门，那种“飞火”大概就是填充了火药的燃烧物，这是其三。但即使在宋代初年时，火药还仍处于初期阶段，只为少数人所掌握，火箭、火球、火蒺藜还都是很令人惊异的新式武器。不过也看得出来，那时正在加紧研制。及至宋仁宗康定元年（1040），曾公亮、丁度奉诏，撰写了一部综合性兵书《武经总要》（成书于1044年），其中正式记载了三个火药方：一种是毒

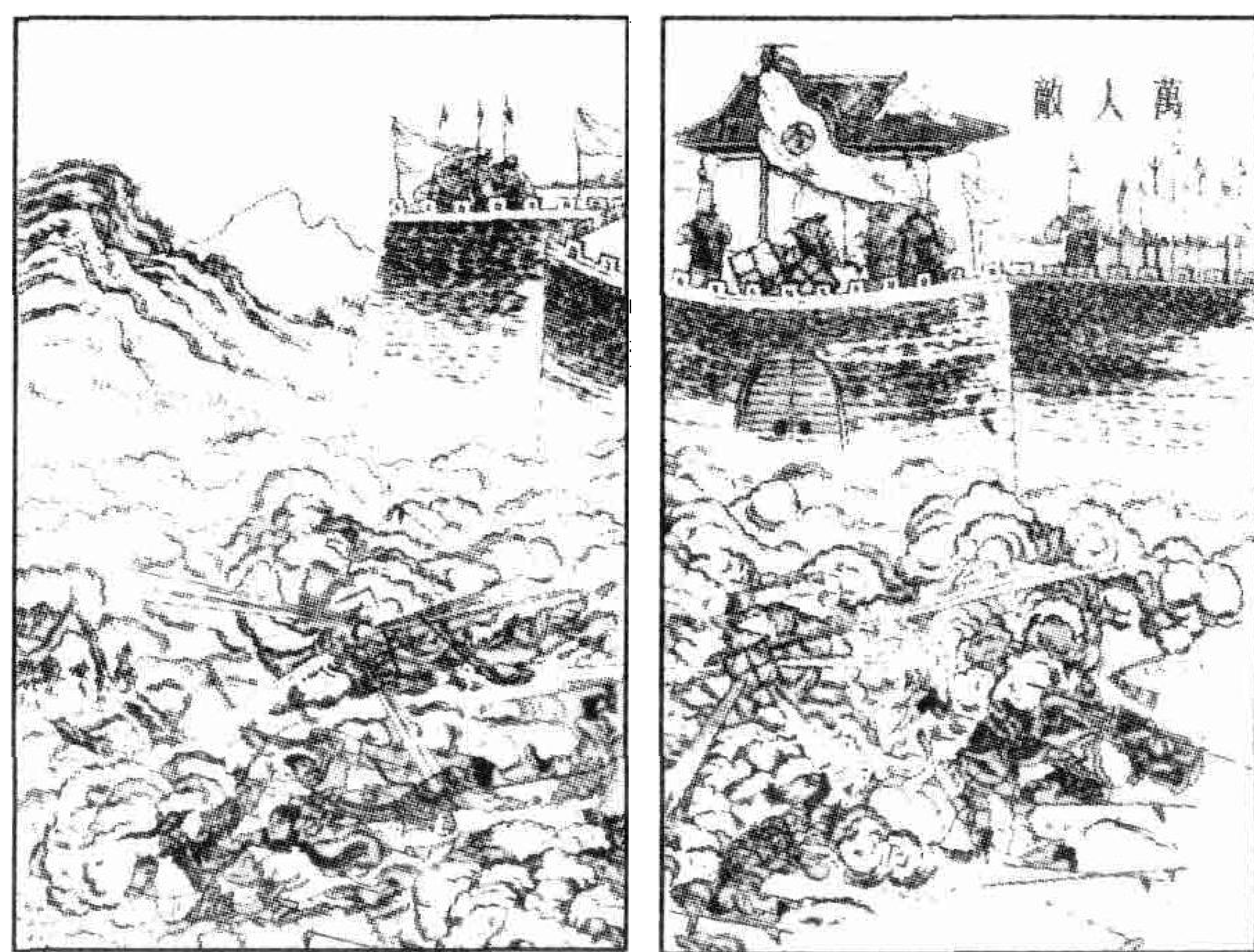
药烟球火药，是燃烧温度比较低，燃烧时冒浓烟毒气（其中掺入了草乌头、巴豆、狼毒等剧毒植物药及砒霜）的火药，用于杀伤敌人；一种是火炮火药，燃烧猛烈，用于焚烧敌人的辎重、粮草；一种是蒺藜火球火药，爆炸力较强，火药包爆炸时播散出大量铁蒺藜，可以阻挡敌军骑兵前进。

宋神宗熙宁年间（1068—1077）改革了军制，设置了军器监，总管京师各州的军器制作，规模宏大，分工很细，其中有“广备攻城作”，即国防工场，其中就有专门研制火药的作坊。从此火药的进步很快，到了北宋末年，便已有“霹雳炮”、“震天雷”等爆炸性很强的武器，表明那时对于提纯焰硝已经很有经验。据北宋抗金将领李纲的自述，靖康元年（1126）他曾用霹雳炮击退金兵对汴梁的围攻。其时的炮弹已是以铁作外壳，威力极大。据《金史》描述，这种火炮“火药发作，声如雷震，热力达半亩以上，人与牛皮皆碎迸无迹，甲铁皆透”。

中国的火药在两宋、金、元各代，由于军事上的需要，都有很大的改进。13 到 14 世纪时，随着中国与西亚的贸易往来，特别是蒙古人两次大规模的向西侵略，把火药技术和火器先传到阿拉伯，以后又传到欧洲各国。

火药发明之后，设计师和匠师们就要不断改进它，设法增强它的威力。除了火药配方的调整外，更关键的是提高硝石、硫磺的纯度。因此在元明之际，火药作坊对硝土和硫磺的提纯工艺着实下过一番工夫。关于硝石的提纯，直

到宋代仍无很大改进，只是简单的煎淋—蒸发浓缩—重结晶。及至元代，名医朱震亨在其《丹溪心法》中提及利用萝卜来提纯芒硝，即用芒硝溶液与萝卜片同煮，然后过滤、重结晶。在这个过程中，借萝卜的吸附作用清除了芒硝中的硫酸镁和一些盐分，使芒硝由“咸苦”变“甜”。及至明代，这种方法被推广用到硝石的提纯上，因为 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 具有强烈的潮解性，用含这种杂质的硝石制造出来的火药，势必很易受潮而失效。在明代初年的一部火药与火攻术的专著《火龙经》中及万历二十六年（1598）赵士祯撰著的《神器谱》中就都记载了这种提硝法，并且还提到，在溶解硝石后，先要加些明矾、广胶，再与萝卜同煮。这样经过滤、浓缩、结晶后，不仅镁盐，而且原硝石中混有的细沙泥、石膏、铁质等杂质也都将一起被除去。若硝石中含有较多的食盐




明代爆炸性火器“万人敌”
（采自喜咏轩版《天工开物》）

成分，那么在这个过程中，由于温度对 NaCl 和 $KNO_3$ 溶解度的效应差别悬殊，食盐成分也就随之留在了溶液中而被分离掉了。及至天启年间（1621—1628），茅元仪所撰《武备志》又改进了提硝法。他指示用灰霜（即 $K_2CO_3$）来沉淀清除硝石中的镁盐、钙盐和铁盐。显然，其效果更优于萝卜法，且很接近现代化学实验室中的方法了。

至于硫磺，无论是采集自火山区的，还是用黄铁矿烧炼出来的，相对来说纯度都相当高，主要是有一些泥沙混杂，所以直到火药、火器大发展的明代时才出现其提纯法，其中最重要的要算油煎法了。《武备志》和焦勖的《火攻挈要》（1643）中都有记叙，但以清人郁永河所写《采硫日记》记载最详。这部《日记》是在清康熙三十五年（1696）冬榕城（今福州）火药库遭大火焚毁后，他奉旨去台湾鸡笼（今基隆）、淡水采购硫磺时的实录。这种提硫法是先在大铁釜中放入菜子油（《武备志》用麻油），再将碾磨如粉的硫土放入油中，但不加热，强力搅拌，硫磺粉质轻而且有亲油性，于是浮在油层中，形成悬浮液；砂粒质地沉重，便下沉到釜底。静置片刻后，将混有硫磺的油液舀至另一釜中，加热至近沸时，硫磺熔化，于是凝聚起来，下沉于釜底。冷却后硫磺便凝结成块，取出，打碎使用。油可再反复使用。

在北宋的后期，火药又被应用到娱乐上。那些早期的爆仗、流星和烟火似乎都是基于军事应用的经验而创造出来的。南宋时，汴梁孟元老写了一本《东京梦华录》，追记

徽宗崇宁到宣和年间（1102—1125）京师人物丰阜、市衢繁华的情景，就提到宫中放爆竹和烟火……说在百戏表演过程中有爆仗"一声霹雳……烟火大起，有假面披发，口吐狼牙烟火、如鬼状者上场"。那种爆仗，据施舍所撰《会稽志》记载是"以硫磺做爆药，声尤震厉"，肯定已不是过去燃烧竹子的那种"爆竹"了。到了南宋初期，大概已经有了那种在木架上施放的，有重重帷幕下降，不时出现亭台楼阁、飞禽走兽的大型烟火戏了。其时，吴自牧所撰《梦粱录》中就已有"十二月有卖爆竹、成架烟火之类"的话。宋末元初多才多艺的文人赵孟頫曾有一首描绘当时的烟火，歌颂烟火匠师的诗，诗中写道：

人间巧艺夺天工，炼药燃灯清昼同。

柳絮飞残铺地白，桃花落尽满阶红。

纷纷灿烂如星陨，赫赫喧豗（huī）似火攻。

后夜再翻花上锦，不愁零落向东风。

# 第四章

# 中国古代盐和糖的化学工艺

# 一　中国古代对食盐的开采与加工

食盐（NaCl）是人类生命和生长发育能得以正常维持所必需的营养物质，几乎每天都离不开它。远在原始人类时期，人们过着渔猎生活，啖肉饮血，从动物的血肉中很自然地摄取到食盐，所以还不需要特意去寻求这种物质。但到了新石器时代中、后期，农业兴起，食物开始进步到以谷物为主，于是人类就有必要到自然界中去寻找食盐的新来源了。

食盐在自然界中的赋存状态有很多种。每年大量的雨水将土壤中的盐分溶解，汇成小溪，注入江河，最后奔流入海；海水又每天被日晒，大量蒸发，于是食盐成分不断被浓缩，海水便成为食盐最丰富的资源。据估计，海洋中所储存的食盐约有100多万亿吨，可以说取之不尽，用之不竭，这就是海盐。有些大陆腹地的河流则注入到不通大海的湖里，在这些地区又往往降雨量很少，蒸发量很大，湖水中的食盐便不断浓缩，于是这种湖便成为盐湖，而且在湖底和湖滨就会凝结着大量食盐，这就是湖盐，或叫池盐。当然，有些盐湖原来是海洋的一部分，因地质上的变动，后来成为内陆盐湖的。若盐湖年久干涸就有大量的食盐堆积起来；有时又因为地壳的变动以致这些盐又被埋入地下，这就形成了岩盐，也叫崖盐。有岩盐的地区，地下水中当

然就溶解了很多的食盐，一旦开井汲水，便可得到盐水，熬卤取其盐，这便是井盐。由这些赋存状态可知，在自然界中寻找食盐并不困难。估计从新石器时代的中、后期，这些不同来源的天然食盐便逐步进入人类的生活。但无论哪种天然食盐，总混有不少杂质，主要是镁、钙、钾的氯化物和硫酸盐以及硫酸钠。镁盐味苦，食了会引起腹泻，又容易潮解，所以食盐的加工工艺，就是从各种天然食盐水（海水、井盐水、盐湖水等）中提取食盐、纯化食盐。这种加工工艺的劳作也就随着食盐的开采而兴起，并不断改进着。

先秦古籍《世本》说：“黄帝时，诸侯有夙沙氏，始以海水煮乳煎成盐，其色有青、黄、白、黑、紫五样。”《尚书·禹贡》记载：“青州厥贡盐、絺。”说夏禹已命青州贡盐，表明今山东省渤海沿岸及泰山一带那时已是盛产海盐的地区了。

《周礼·天官冢宰篇》记载：周代天官冢宰的下属中设有“盐人”，其职责是“掌盐之政令，以共（供）百事之盐”。当时，祭祀时供奉“苦盐”和“散盐”，“苦盐”就是产于盐池的颗盐，味苦；“散盐”是“煮水为之，出于东海”的海盐；而王者膳食中则用饴盐，即“盐之恬者”，据说就是戎盐，即产于西北地区内陆的岩盐；接待宾客则用“形盐”和“散盐”，“形盐”据说是“盐之似虎形”者，当是一种重结晶的再制盐。可见周代时已开发了多种盐的资源，并进行了初步的适当加工。春秋时期，齐国的宰相

管仲开始设税盐官，可见在那时，盐的消耗量已相当大。此后历代都对盐务设官课税，盐税成了国库的大宗收入。

中国古代内陆腹地的盐湖要以今山西省运城附近的盐池最著名，因为该湖在黄河东边，所以古时称为河东盐池。在宋朝时此地属解州安邑，所以又叫解州盐池。从这个盐池采集食盐，可能从史前就开始了。《战国策》中已有描写驱赶良马驾着运盐的车攀登太行山时劳累情景的文字，所贩运的盐，大概就是运城附近的池盐。《山海经》则有“景山，南望盐贩之泽”的话，所言盐泽就是指河东盐池。

巴蜀之地是我国井盐的发祥地，其开采集中在川、滇一带，而四川省自贡号称中国古代盐都，是我国井盐开采技术创造发明的中心。蜀地开采井盐大约创始于战国时期，据晋人常璩所撰《华阳国志·蜀志》的记载：“周灭后，秦孝文王（当作秦昭襄王）以李冰（大约前265—前251年）为蜀守。冰能知天文地理……又识水脉，穿广都（今双流县境）盐井，诸陂地，蜀于是有养生之饶焉。”李冰是我国战国时期的著名水利专家。可能是他在带领巴蜀百姓开山移土、修筑都江堰工程时，发现了成都平原的地下卤水。《华阳国志·蜀志》又说：“南安县（今四川乐山市）……治清衣江会。县溉有名滩，一曰盐溉，李冰所平也。”明确指出了李冰曾平整过地下卤水流出所形成的盐滩。当时，秦据蜀地后，大量移民，带来了外地的各种先进手工业技术，包括中原的凿水井技术；加之蜀地人口猛增，必然急需更多食盐供应。在这种形势下，李冰首创开凿井盐，既富国

利民，又推动了凿岩穿井技术。他的这项伟绩可以说不逊于他在水利方面的贡献。

梁代时的医药学家陶弘景（452—536）在其所撰《本草经集注》中已对各种盐作了相当全面的概述。他说："五味之中，唯此不可缺。有东海、北海盐及河东盐池；梁、益（梁州、益州都在巴蜀地区）有盐井；交、广（广州即今两广地区，交州为今越南）有南海盐；西羌有山盐（即戎盐）……而色类不同，以河东者为胜。"北宋学者沈括在其名著《梦溪笔谈》（卷十一）中更翔实地叙述了当时各类食盐供应地区的分布情况。

今据史籍记载并结合近代的盐业生产社会调查，试对技术性较强的海盐、池盐和井盐的生产工艺的演进作进一步的讲解。

### （一）海盐生产——熬波煮海与淋沙煎卤

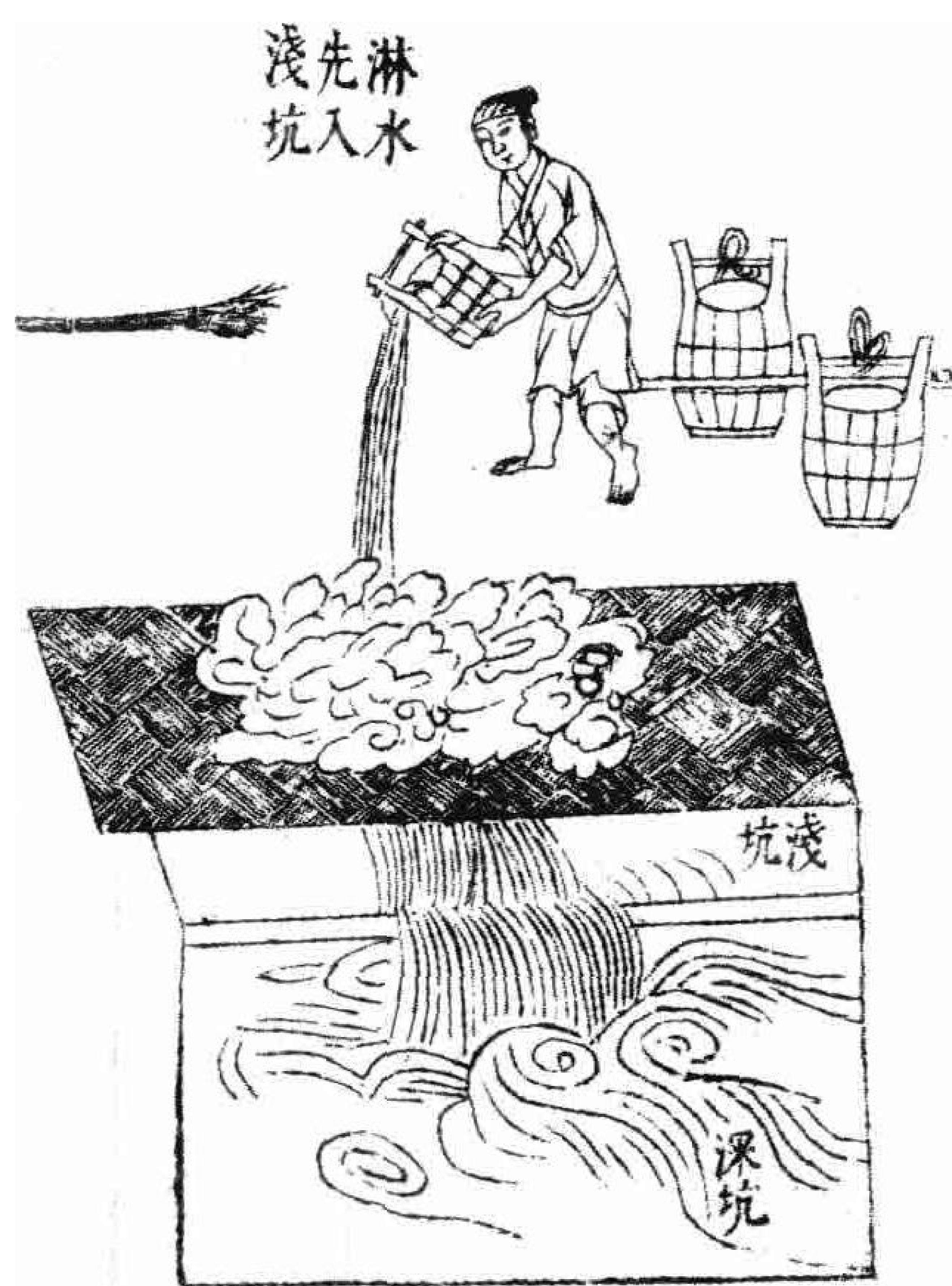
我国先民煮海作盐的活动，如前文所说，传说兴起于神农教民稼穑的时代，这是可信的。至于初期的加工过程是怎样的？缺乏记载，现在已经不可考了。鉴于海水中的食盐含量并不算很高，每公斤海水中平均大约有27克，而食盐浓度要超过每公斤海水含265克时（30℃）才会结晶出来；若直接煮海水提取食盐，燃料消耗会很大，效率也相当低。估计我国沿海居民很早就已先加工海水为卤水（即适当浓缩的海盐水），然后再煎卤成盐，可能与后世宋代人的举措相似，或是它的某种雏型。

据北宋学者苏颂所撰《图经本草》的记载，那时的海盐生产方法是淋沙制卤和煮卤成盐，分两步进行。但还没有出现晒盐，而且这种工艺一直延续到明代。

关于淋沙制卤，就是利用海滩沙土来吸附潮水带上来的盐分，然后或人工舀水浸卤，或利用潮汐淋洗，来获得较浓的卤水。至于究竟采用哪种方法，这要看海滨地势的高低了。地势较高的地区，潮水不能淹没，便把饱吸盐分并经晴日晒干的海沙刮取来，堆积、平摊在草上，形成一个个的“溜”，大的“溜”可高两尺，方一丈以上，各溜间则形成槽渠。在各溜之后面一侧挖一个深坑，叫作卤井。于是用“芦箕”（舀水器，俗名“黄头”）舀海水灌洗，于是海水浸泽海沙，溶出盐分后成卤水，经过槽渠便汇入卤井中。若海滩地势低洼，那么就可以“于海滨掘土为坑，上布竹木，覆以蓬茅，又积沙（已饱吸大量海盐的海滩沙土）于其上。每潮汐冲沙（或人工就近舀海水浇淋），卤咸淋于坑中。”另外在淋沙坑侧掘一卤井，埋一小管于淋沙坑底下，与井相通，使淋卤流入井中。用以上各法得到的卤水在煎煮前，最好先估测一下其中盐的浓度，如果太稀，消耗燃料仍会很多，就不合算，应再度浸沙。为此，在宋代时已有了原始的方法，可以说就是现代“浮沉子法”的雏形。宋人姚亮所撰《西溪丛语》说，福建用鸡蛋、桃仁来试卤水的比重，能令它们上浮的卤水便认为是上好的浓卤水。宋人乐史所撰《太平寰宇记》则提到用10枚比重不同的石莲（就是沉于池底泥中的老莲子）来“尝其厚薄

（卤水浓淡）”。令10枚全浮者是上等卤水；一半上浮者也可勉强煎煮；只令一二枚上浮者，则不堪用，“却须剩开，而别聚溜卤”。这种方法到了元代以后，有了很大进步。

到了元明之际，盐民又发现烧稻麦秆所得到的灰有强烈吸附海盐的作用，远胜于海沙，于是很快便普遍利用起来了。《菽园杂记》和明末人宋应星所著《天工开物》都有相当翔实的记载。这种制卤法也因海滨地势的高低不同而分为两种。第一种：“高堰地，湖波不浸者，地可种盐。度诘朝（次日早晨）无雨，则今日广布稻麦藁灰及芦茅灰寸许于地上（海滨盐沙滩上），压使平匀。明晨雾气冲腾，则其下盐茅勃发。日中晴霁，灰、盐一并扫起煎淋。”这是指在地势高阳的滩地用草木灰吸收海沙中的盐分。清人王守基所撰《盐法议略》也说：“秋日刈草煎盐而藏其灰，待春晴暖以后，摊灰于亭场（盐场），俟盐花浸入，用海水淋之成卤。”可见草木灰还可反复使用。第二种是海滩地势较低，潮水可经常浸没的地方。“烧草为灰，布在滩场，然后以海水渍之，俟晒结浮白，扫而复淋。”（见《菽园杂记》）




淋沙制卤
（采自《天工开物》）

取得足够浓的卤水后，就可以煎炼海盐了。煎炼海卤的锅，汉代时叫“牢盆”，宋代以后，一般称作“盐盘”。据《图经本草》记载，煮盐之器有两类，一种是“鼓铁为之”，是用生铁铸造的，当然比较耐用，但成本高；一种是用竹篾编织成的，内外再用海边牡蛎之类的遗壳所烧成的生石灰厚厚地涂上一层，这样就耐烧烤了，它“广丈，深尺，平底”，其状似盘，可见是很大的，虽易烧坏，但可就地取材，成本低廉。《图经本草》对宋代煎熬海盐的情景的描绘见下图。




布灰种盐
（采自《天工开物》）

还值得一提，《太平寰宇记》已说及海陵（今江苏泰州）盐户所采用的“散皂角于盘内”的方法来絮凝食盐的散晶，以利于食盐结晶的析出和成长。皂角是豆科植物皂荚的种



宋代煎煮海盐
（采自宋·苏颂《图经本草》）

子，其豆粉放入水中可产生大量泡沫，因而会吸附食盐小晶粒，使它们凝聚起来。到了明代，各盐户就较普遍地采用这种措施了。《天工开物》的记载很详明："凡煎卤未即凝结，将皂角搥碎，和粟米、糖二味，卤沸之际，投入其中搅和，盐即顷刻结成，盖皂角结盐，犹石膏之结豆腐也。"这可算是煎盐工艺中的一项有趣的发明。

在煮卤的过程中，卤水渐渐浓厚，终于会析出食盐晶粒。为取得食盐，一种是把卤水完全烧干，一种是随煮随将析出的盐晶捞出，再加新卤水，再煮再捞。两种方法比较，《熬波图》说：后法"则昼夜出盐不息，比同逐一盘烧干出盐，倍省工力"，就是说，连续操作出盐法比较经济，效率也高。

海盐的晒制法在我国出现相当晚，元代时才兴起于福建，大概是借鉴了解州晒制池盐的经验。大约到明代中叶时已有更多地区改煎为晒了。但其时多数的晒海盐法还不过是以天日曝晒代替煎炼，而仍未摆脱预制卤水（淋卤）的工序。

大约在明代中期的正德、嘉靖之际，在河北沧州兴建了长芦盐场，出现了与现代海盐晒制法基本相似的晒盐法。此后该盐场获得了迅速发展，并很快成为中国海盐生产的中心和典范。

大约从明代后期到民国初期，海滩晒盐的具体步骤大致是：在海滨预先掘好潮沟，以待海水漫入。在沟旁两侧建造由高至低的七层或九层（最高的可达 12 层）的晒池。

这种晒池，长芦、山东、辽宁呼作“卤台”，淮北称作“沙格”，闽粤地区叫“盐埕”，也叫“石池”。每当涨潮时海水灌满沟渠，退潮后将沟中海水舀或车入最高一层晒池，注满曝晒，经适当浓缩后，则放入次一层晒池。如此逐层放至最低池。在此过程中一般沿用上述石莲子等估测卤水浓度。及至已成浓卤，便趁晴曝晒，于是得到颗盐。不过这种方法到了清代初年时，由天主教士又传来了意大利西西里岛人所创造（大约在一千年前）的所谓“天日风力晒盐法”的经验，得到康熙帝的赞赏和奖励，于是在辽东、长芦推广。其后沿海各处盐场便相率引进、融合此法。从此晒海盐法就逐步完全取代“煎煮海卤”的方法了。

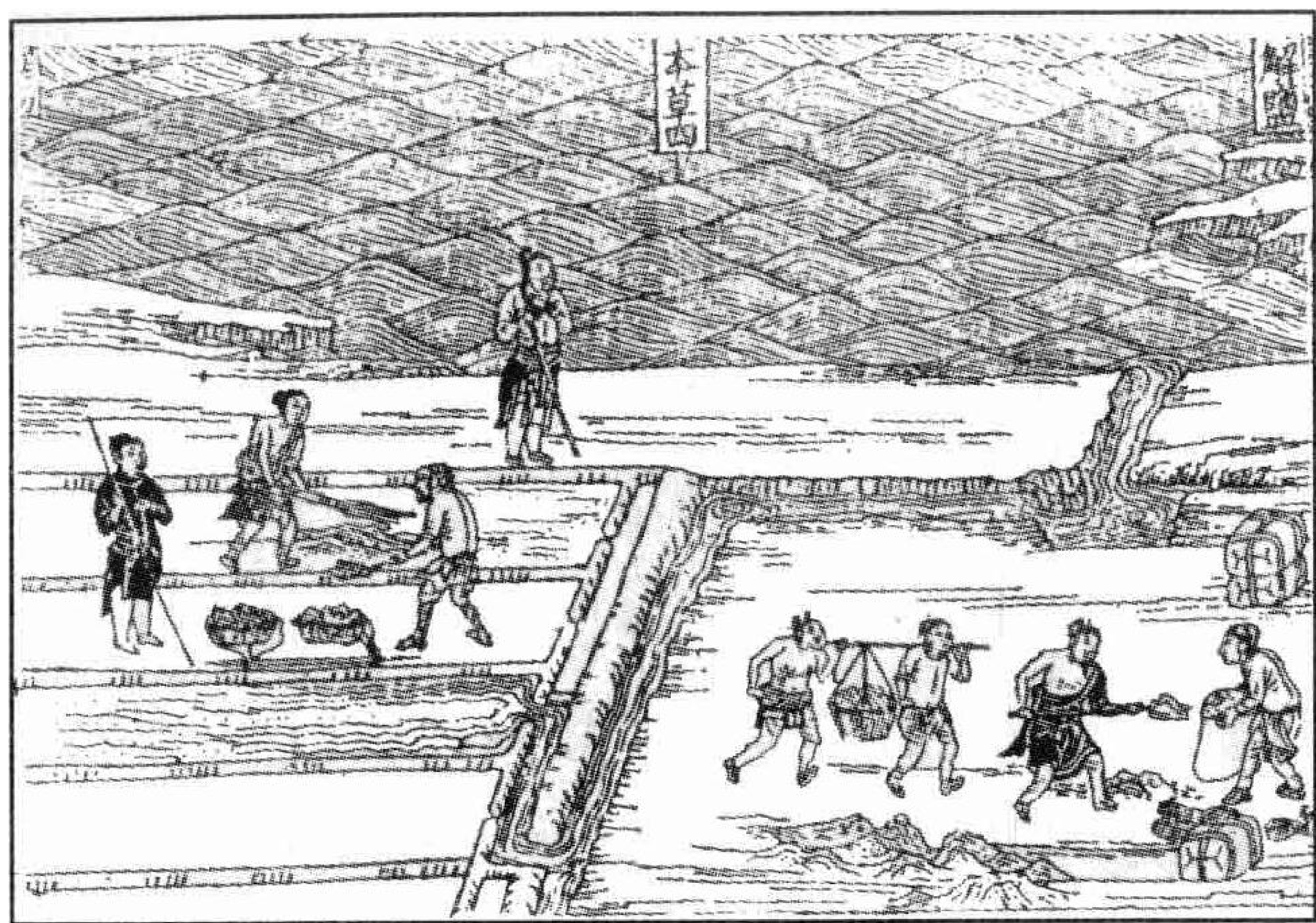
### （二）池盐生产——集工采捞与垦畦浇晒

我国的盐池主要分布在西部和北部气候属于干旱或半干旱的地带，即西起新疆，向东经青海、藏北、陕西、甘肃、宁夏、内蒙古、山西直至吉林和黑龙江等省份的广大地区中。但历来以山西古安邑地区，即今运城附近的解池最为著名。

自原始社会后期到汉代初期，运城盐湖的生产方式大概还只是组织大批人力采捞由卤水中自然结晶析出的食盐，即那时的解盐还属于天然石盐。《汉书·地理志》记载：“盐池在安邑西南。今池水东西七十里，南北十七里，紫色澄渟，浑而不流，水出石盐，自然印成，朝取夕复，终无减损。”

但解池的卤水属 $SO_4^{2-} \cdot Cl^-—Na^+ \cdot Mg^{2+}$ 型，即 NaCl、$MgCl_2$、$Na_2SO_4$、$MgSO_4$ 的混合溶液，因 NaCl 的溶解度相对于其他成分要较小，所以当池水蒸发时，NaCl 往往就会先结晶出来。但随着 NaCl 的不断结晶和被长期不间断地“集工采捞”后，卤水中含盐量要显著下降，自然结晶的石盐必然越来越少。而随着中原人口的增长，盐的需要量却在不断增加，这种形势必然会促使盐民（古时叫“亭户”）尝试着开畦用卤水晒盐，以辅助“集工捞采”来取得更多的盐。至迟在春秋时期已经出现这种亭户了。

到了唐代，畦盐生产已得到大力推广，十分兴盛。其时，张守节在其《史记正义》中作了翔实的记叙。他说：“河东盐池畦种。作畦若种韭一畦。天雨下池中，咸淡得匀，即驮池中水上畦中，深一尺许，以日曝之，五六日则成盐，若白矾石，大小若双陆（棋子）。及暮则呼为畦盐。”这种人工垦地建畦，将经天雨适当稀释后的池水引入畦内，再靠天日、风吹蒸发浓缩晒制食盐的方法，能够从卤水中令食盐单独结晶析出，使池盐产量猛增，品质也会得到改善。《图经本草》对这种制盐法也有生动的描述，并附了精美的插图。利用这种方法制取池盐，盐畦经过几度晒盐、捞盐，留下的卤水中，$Na_2SO_4$、$MgSO_4$ 等的浓度越来越大，并且必然会结晶出来。如此经年累月，最后便使盐畦地表结上一层厚厚的硝板（即芒硝 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 或白钠镁矾 $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$）。所以到了明代，李时珍的《本草纲目》对这种盐的描述就稍稍不同了。它说：“池盐出河东

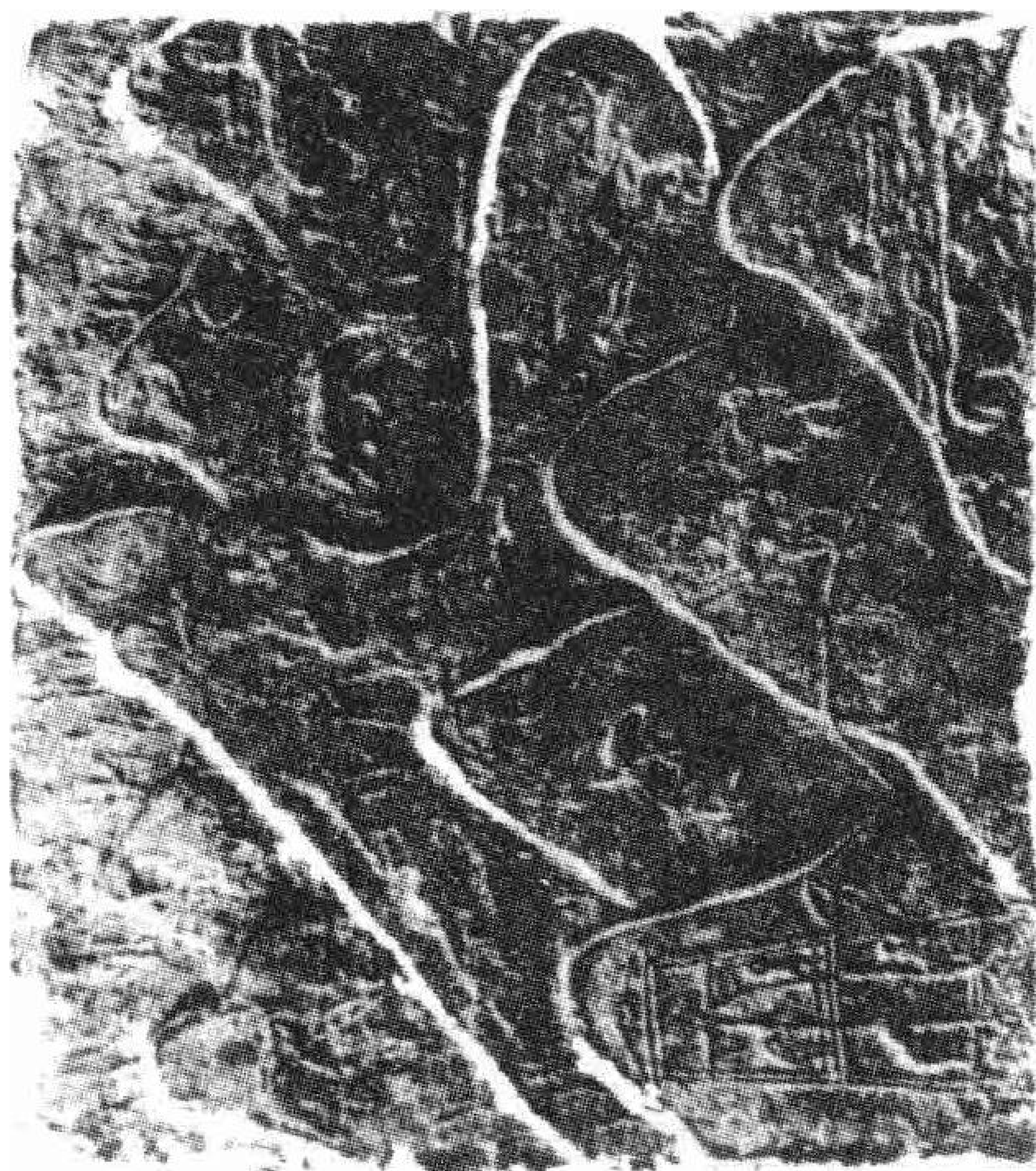



宋州解州池盐场
（采自宋·苏颂《图经本草》）

安邑、西夏灵州（宁夏灵武）。今唯解州种之。疏卤地为畦垄，而堑围之，引池水注入，久则色赤，待夏秋南风大起，则一夜结成，谓之盐南风。”把宋代的“以耕地为畦”改为“疏卤地为畦”，“卤地”就是已覆满硝板的湖边地，一字之差，反映了盐场面貌的改变。那么《图经本草》、《本草纲目》都提到“南风大起”时盐花结晶，是什么道理呢？《河东盐法备览》记载：如遇“东北、西南风，盐花不浮，满畦如沸粥状，谓之‘粥发’，味苦色恶，不堪食用，须刮畦外”。可见这种情况发生的根本原因是东北风或西风是冷风，会使气温骤降，造成白钠镁矾的微细结晶大量析出，混入食盐晶粒中，而成粥样，致使该盐“味苦色恶”，生产失败；而南风为热风，既可使卤水加速蒸发，食盐“一夜结成”，而又稍稍提高了芒硝、白钠镁矾的溶解度而抑制了它们的结晶，遂提高了池盐的质量。

### （三）井盐开采——凿井汲卤，煎炼成盐

巴蜀之地是我国井盐开采的中心。这种食盐是以凿井的方法开采地下天然卤水及固态岩盐，所以主要的技术问题是凿井。自秦初李冰开凿广都盐井直到赵宋初年，可以说是我国盐井史发展的第一阶段，可称之为大口浅井时期，技术比较原始，只能开采浅层卤水。主要是靠人力，使用简单的锸、锄、凿等挖掘工具采进，通道至少得留一人掘进、运土等劳作的空间，所以盐井口径很大。历史上典型的大口井可举出唐代时在今川中平原仁寿县开凿的“陵井”，纵广竟达30丈，深80余丈。大约在20世纪50年代初，考古专家在成都杨子山汉代砖室墓中出土的画像砖中发现了一块清晰地描绘着一幅生动的井盐场生产全景的画像砖。图左方有一大口盐井，井架的顶上安置有滑车，架上有四个盐工两两相对，上下汲卤，灌入旁边的卤池。卤水又通过“笕”（jiǎn，用大竹衔接起来的输卤管道）被翻山越岭输送到图中右方的盐灶。灶房内有贮卤缸。卤水从卤缸挹入盐锅。盐工则上山砍柴，以柴草熬盐。这个场面表明汉代井盐生产已经具有



四川成都出土的盐场画像砖拓片

采自《新中国出土文物》，外文出版社，1972年）

一定的机械化，生产规模也相当大了。关于煮盐，巴蜀地区至迟在三国时期已开始利用天然气作燃料来煎熬井盐了。

经过五代时期的动乱后，及至北宋年间，社会又趋稳定，经济恢复繁荣，巴蜀人口骤增，食盐供应紧张，政府放松了对盐业的控制，放民自开盐井。川民大胆创新，采用了小口径凿井技术，发明了“卓筒井”。从此，我国井盐技术登上了新的台阶，步入了第二发展阶段。这一发明大约出现在北宋庆历年间（1041—1048）。卓筒井是小口径盐井，其开凿技艺和开采卤水工艺概括地说，包括三个方面：（1）发明了冲击式的顿钻凿井法，用钻头——“圜刀”来开凿井；（2）利用巨竹去节，首尾衔接成套管下入井中，以防止井壁砂石入坠和周围淡水浸入；（3）创造了汲卤筒，即将熟皮装置于一段竹筒的底部，构成单向阀，每当竹筒浸入地下卤水中时，卤水便冲击皮阀上启，而卤水入于筒中。每当提起竹筒时，筒内卤水便压迫皮阀关闭而卤水不漏。总之，卓筒井的发明开创了西方冲击式顿钻钻井之先河，被誉为现代“石油钻井之父”。

至于煮盐之法，至迟在汉代时于巴蜀井盐区已开始采用，所用的方法叫做“敞锅熬盐”，一直延续到现在，但其中细节则不断在改进。据《四川盐法志》和《富顺县志》的记载，可知至迟清代时熬盐的某些举措与今日自贡盐井的工艺已很相似，包含了很多颇有科学意义的技术经验。例如：（1）在煮盐前，往往先进行黄卤与黑卤的搭配，调剂浓度。按黄卤的 NaCl 浓度大约为 100—150 克/升，

并常含有一些有毒性的 $BaCl_2$；黑卤的 NaCl 浓度约为170—200 克/升，并含有较多的硫酸盐。兑卤的比例一般是黄卤比黑卤为6:4 或7:3。在此过程中，又可使 $BaCl_2$ 转变为 $BaSO_4$ 而沉淀。（2）当煎煮近于饱和时，往卤水中点加豆浆，可以使钙、镁、铁等的硫酸盐杂质凝聚起来，并以其吸附作用将一些泥沙及悬浮物包藏住，此"渣滓皆浮聚于面"，用瓢舀出，再"入豆汁二、三次"，直至"渣净水澄"。（3）当卤水浓缩、澄清后，点加"母子渣盐"。"母子渣盐"就是在别锅煎制出的、结晶状态良好的食盐晶粒，它可以促使浓缩的卤水析出结晶。《四川盐法志》有很好的说明："所谓'子母渣'者，别煮〔卤〕水，下豆汁，澄清后即灭火力，用微火煴焊（xún）。久之，水面盐结成，如雪花。待彼锅盐煮老澄清，挹此入之，盐即成粒。"（4）洗去"硷质"，提高盐质，以防潮解。所谓"硷质"实际上是镁盐（$MgSO_4$、$MgCl_2$ 等）。盐工们用竹制长网勺从卤水中打捞起盐粒后，"置竹器内"（叫"篾渊"），再用"花水"冲洗盐粒。"花水者别用盐水久煮，入豆汁后即起之水也"，所以花水实际上是澄清了的饱和盐水。因此它可以洗去硷质，又不会溶去盐分。如此所得的精品盐叫做"花盐"，"粒匀而色白，类梅花、冰片。"

## 二　中国古代的饴糖与蔗糖加工

食糖在提高人类的营养和丰富人们的物质生活享受方

面扮演着一个很受欢迎的角色。所以从古至今它始终在农艺、食品加工和轻工业中占有重要地位。在中国古代的医药中，它也一直受到重视，被广泛利用着。

中国古代的食糖中，主要的是饴糖和蔗糖。饴糖的主要成分是麦芽糖，出现较早，是利用风干的麦芽和谷物来酿造的。因为在麦芽中含有淀粉转化酶，在它的作用下可以使谷物中的淀粉水解生成麦芽糖。它的酿造工艺很像酿酒，但要简单些，两者都可以说是人类利用生物化学过程的先声。蔗糖当然主要是从甘蔗榨取得到的，它的结晶和脱色都是物理化学过程，因此白砂糖的制作工艺也可属于古代化学工艺的一部分。当然，现代蔗糖的主要原料中还有甜菜，但中国古代只知道把它的叶茎作为蔬菜，加工甜菜糖的工艺是20世纪初才从国外引进的。

此外，中国古代的食糖中还应包括蜂蜜。不过那是从自然界中直接采集来的，养蜂业的兴起似乎也是较晚的事，其加工工艺中也谈不上什么化学过程，因此难以纳入古代化学工艺的范畴。

### （一）“稼穑作甘”，酿造饴糖

我们的祖先尝到香甜的麦芽糖大概很早，而且也绝非是某位圣贤的发明，而是与酒的发明相似，初时只是自然发生的事。我们可以设想，在原始社会中，当人们步入农耕为主的时代以后，收获来的谷物越来越多，但又没有较好的贮藏设备和处所，被雨淋受潮的机会是很多的，于是

谷物便会发芽。当时的人们如果舍不得丢弃这种发芽的谷物，仍然取来炊煮食用，就会发现它变得有些甜味，更加可口。这就是说，尝到了麦芽糖的味道。于是人们自然地就会逐步总结经验，优选出了谷芽（古代时叫糵），风干磨碎制成“曲”，像酒曲那样，用它来糖化各种蒸煮熟的稻米、大小麦、黄米、高粱、糯米、玉米等，再经过滤、煎熬就能得到含有丰富麦芽糖的糖食了。这种糖食最初叫做“饧”或“饴”。这个饧字初时读如“唐”，汉代时则改读如“羊”，其后又改饧声从唐，写为醣，或从米为糖，即成为现在的糖字了。饧、饴中除麦芽糖外，另一种成分叫做糊精，在现代化学中，糊精也属于糖类，但是没有甜味。

从有关饧的各种文字可以推断出，在大约3000年前的周代时期，甚至殷代时就已出现制饧的加工制作工艺了。例如战国时成书的《书经》——又称《尚书》中就已有“稼穑作甘”的话，意思就是耕作、收获的谷物可制作出味甜（甘）的饧。

到了汉代，人们食用麦芽糖制品已经很普遍了。那时，已有沿街吹管箫叫卖麦芽饧的小贩，饴饧已经成为平民的小食品了。

关于饴饧制作工艺的文字记载则出现较晚。最早提到此事的大概是东汉时期崔寔（shí）所撰写的《四民月令》，但讲得很简单：“十月先冰冻，作凉饧，煮暴饴。”文中的“凉饧”是一种较强厚的饧；所谓“暴饴”是煎熬时间较短、浓缩度较低的“薄饴”。后魏时的农学家贾思勰所撰著

的《齐民要术》则翔实地介绍了当时制造糖化糵和许多“煮饧”的方法。关于加工糵的技术，讲得很通俗易懂，他说：“八月中作糵。盆中浸小麦，即倾去水，日曝之。一日一度着水，即去之。脚生（指小麦种子萌发时最初长出的幼根），布麦于席上，厚二寸许。一日一度以水洗之，芽生便止，即散收，令干，勿使饼，饼成则不复任用。此煮白饧糵。若煮黑饧糵，即待芽生青成饼，然后用刀劙（lì，割裂开来）取，干之。欲令饧如琥珀色者，以大麦为糵。”书中介绍的制白饴法是：用收干的白色嫩小麦芽。熬糖的大铁锅必须磨净光洁，否则有油腥气。锅上立一个凿去底的缸，将缸沿底泥砌在大铁锅上，以防止熬糖浆时因沸腾而漫溢出来。每五升干麦芽可糖化一石米。先把米淘洗净煮成饭，再摊开晾到温热，然后放在大盆里与麦芽末搅和均匀。接着将它们密闭在底边有孔（先塞住）的瓮中，盖上棉被，保持相当高的温度使之糖化。瓮中的饭要保持蓬松。冬天经一天，夏日只要半天，饭就变成稀粥状了，糖化便告完成。加进热水，拔掉瓮底的塞子，放出糖液，在铁锅中用温火煎熬。要不断搅拌，不要熬焦。凭经验直到煮浓，停火，冷下来就生成硬饧了。用高粱米、小米所制成的饧则洁白如冰晶。

此后，创作饴饧的原料越来越广泛，方法也不断有调整，但没有实质性的改进。不过用麦芽糖制作的糖食品种，花样则不断翻新，如后世的东北特产“关东糖”、腊月二十三日祭灶的“糖瓜”、南方的某些“芝麻南糖”、从“一窝

丝”（见《天工开物·甘嗜》）发展而来的酥糖等都是以麦芽糖为中心的名特饴糖小食品。例如“一窝丝”是把稠厚的麦芽糖用木棍反复捶打、拉抻、折叠，使其中充满空气的微小气泡，所以这种糖既香甜又酥脆。

### （二）榨蔗成冰，澄结糖霜

古往今来，甘蔗始终是制糖的最主要的原料，它含蔗糖量高，制糖工艺简单，产品质量也好。

在西汉时期人们已知采用日晒和温火煎熬（加热到七八十度），或两者结合，即“煮而曝之”的办法把蔗汁中的大部分水赶掉，而得到稠厚的胶状糖浆，其中的大部分微生物也被杀死，因此可以保存较长的时间。这种糖稀就叫做蔗饴或蔗饧。

随着煎熬蔗汁技术的提高，可使其中水分充分蒸发而又不致糊焦。当水分含量降到10%以下时，那么它冷却后就会凝固成糖块，颜色红褐，于是被称作“石蜜”，但它还不是结晶糖。《汉书·南中八郡志》就已经说到交趾地区（今越南北部）生产这种糖。

唐代时我国的蔗糖技术有了长足的进展，今天的红砂糖就是那时开始出现的。但应该实事求是地说，这种砂糖技术是汲取了当时印度先进制糖经验而产生的。当时印度的砂糖法中至少有三项先进经验：其一，蔗浆结晶前用石灰或草木灰处理。根据现代的科学制糖原理可知，这项措施对蔗糖的结晶和产率至关重要，因为蔗汁中除蔗糖和水

分外，还有一些含量不算很大但对蔗糖结晶极不利的有机酸成分，它们会促使蔗糖水解生成还原糖（如葡萄糖、果糖等），这类糖在蔗汁搁置过程中不但自身不能结晶，还会生成糖蜜（我国古代叫“糖油”）阻碍蔗糖结晶，所以用“灰”去中和或沉淀那些游离酸，很有必要；而且还可使某些有机的非糖分、无机盐、泥沙悬浮物沉淀下来，既可改善蔗汁的味道，又可使蔗汁黏度减小，色泽变清亮，也都有利于蔗糖的析出和质量。其二，印度制糖技师很懂得注意对甘蔗品种的选择，据他们的经验，苗长过八尺者不适于熬糖，而矮秆六、七尺者是造砂糖的良种。后来我国就参考学习了印度的此项经验。其三，印度制糖采取了分出糖蜜的措施，极有利于砂糖的结晶。

我国唐代在制糖工艺中的另一重大成就是掌握了制造大块结晶冰糖的技艺。不过，在唐宋时期人们把冰糖称作“糖霜”，直到明代白砂糖问世以后，人们又称白砂糖为糖霜，于是才改称累缀如崖洞间钟乳状的结晶糖为冰糖。关于冰糖，我国大约是从四川涪江流域遂宁地区首先开始制造的。传说唐代大历年间（766—779）一位姓邹的和尚来到遂宁缴（伞）山传授了这种技艺。此后冰糖发展很快，宋代时福建的福唐（福州）、浙江的四明（宁波）、广东的番禺、广汉地区（今川甘两省交界处的白水流域）也都有了，但仍以遂宁者为冠。关于遂宁地区制冰糖的源起、工艺、性质、收藏之法，南宋遂宁人王灼所撰《糖霜谱》一书记载甚详。据他记载，当时制造冰糖的情景大致是：在农

楝亭藏本

糖霜譜

揚州詩局重刊

頤堂先生糖霜譜

原委第一　遂寧王灼晦叔父撰

糖霜一名糖冰福唐四明番禺廣漢遂寧有之獨遂寧
爲冠四郡所産甚微而碎色淺味薄纔比遂之最下者
凡物以希有難致見珍故查梨橙柑荔枝楊梅四方不
盡出乃貴重於世若甘蔗所在皆植所植皆善非異物
也至結蔗爲霜則中國之大止此五郡又遂寧專美焉
外之夷狄戎蠻皆有佳蔗而糖霜無聞此物理之不可
詰也先是唐大曆間有僧號鄒和尚不知所從來跨白
驢登繖山結茅以居須鹽米薪菜之屬即書付紙繫錢

宋・王灼所撰《糖霜谱》

历正月初天寒之际把蔗汁（选色紫嫩的杜蔗）熬熟至稠如饧。先把竹篾插在瓮中，然后灌入蔗浆，用竹席盖上。两日后，液面上析出如细沙的糖晶粒。到正月十五日后便“结成小块或缀竹梢如粟穗，渐次增大如豆”，或者“成座如山”。直至五月春生夏长之际，结晶不复增长，这时要及时倒出剩余糖水，晾冰糖至干硬，否则一旦过初伏，天变热，冰糖就要复化为水。取下竹篾上及釜壁上的结晶。因为冰糖很怕阴湿，收藏很讲究：先在一个大瓮的底部铺上一层大（或小）麦糠皮，其上放一个竹篓，篓的底上又先垫上一层笋皮，然后放进冰糖，最后用竹席盖好瓮。这种冰糖以颜色紫者为上，深琥珀色者次之，黄色者又次。它在唐宋时期很受人们喜爱，是亲友间馈赠的佳品。苏东坡就曾赋诗说：“涪江与中泠，共此一味水。冰盘荐琥珀，何

似糖霜美。”到了明代，我国有了脱色的白砂糖。于是就以白砂糖制作冰糖，所得就是我们现在见到的洁白晶莹的冰糖了。

要想制出白砂糖，蔗浆结晶前必须先经过脱色处理。元明之际我国的糖工开始了这项研究，并取得了成功。最早的尝试似乎应该算利用鸭蛋清的凝聚澄清法。这种方法是把少许搅打后的鸭蛋清加到甘蔗原汁中，然后加热，这时其中的着色物质及渣滓便与蛋清凝聚在一起，飘浮到液面上来，然后撇去，而使蔗汁变得澄清，黄褐色褪去。但用这种方法脱色终究不彻底，而且不经济。后来大概只在制冰糖时才采用这种方法。

在我国古代砂糖的脱色技术中成就最大、影响最广的要算黄泥浆脱色法了。这项技术的发展从偶然的发现到自觉的运用和改进大致可分为两个阶段。第一个阶段是盖泥法，操作时先将蔗汁加热蒸发，浓缩到黏稠状态，就倾倒入一个漏斗状的瓦钵（叫做“瓦溜”）中，事先则用稻草封住其下口。经过两三天后，钵的下部便被结晶出的砂糖堵塞住了。把瓦钵架在瓮或锅上，糖浆上面再以黄泥饼均匀压上。这时黄泥便逐步部分地渗入糖浆中，吸附了其中的各种有色物质并缓缓下沉到钵的底部，于是拔出塞草，泥浆便又随着糖蜜逐滴落入下面的瓮、锅中。这样经过一个相当长的时间，脱色作用完成，揭去土坯，这时钵中上层部分便成为上等白糖了，瓦钵底部的仍为黑褐色糖。这种技艺的发明，据传说是非常偶然的。清朝人怀荫布、陈仕

等所撰的《泉州府志》说：传说元代时泉州府南安县有一个姓黄的糖匠在制糖时，突然墙塌，黄土块落到缸中的糖浆上。其后清理时，把土块清除去时，缸中上层结晶出的糖变得非常洁白。于是后人便都仿效这种方法了。这种盖泥法经过后人的不断仿效，糖匠们便逐步明确意识到黄泥浆具有脱色的本领，于是改进盖泥法，演变出往糖浆中添加黄泥浆的做法，这便是泥浆脱色法发展的第二阶段。这一改进不仅使脱色效果更好，而且大大提高了制糖脱色的效率。下图所描述的就是这种黄泥浆脱色法，它是《天工开物·甘嗜》所附的插图。




泥浆脱色法制白砂糖
（采自喜咏轩版《天工开物》）

现代制糖业中，除了以甘蔗制糖外，还有甜菜也是重要的原料。20 世纪以后，西欧德、法各国广泛种植，甜菜糖大量生产。目前良种的甜菜块根中含糖量已可达 20% 以

上。在我国古代虽也早已栽植、利用甜菜，但主要是食用它那肥大的叶子；也常利用它的叶子和种子作医药，据说它“主治时行壮热，解风热毒”。但大概很少意识到食用其含糖的根部。在我国古代，甜菜有很多名字，例如菾菜、甜菜、莙荙菜、牛皮菜等。我国引种作为制糖原料的甜菜大约在20世纪初，1901年一些俄籍波兰人最早在黑龙江流域试种；1905年中俄合作在哈尔滨南阿什河畔的阿城营建了阿什河甜菜糖厂，这是我国工业化生产甜菜糖的开始。小作坊生产可能更早些。

# 第五章
# 中国古代酿造化学的成就

我国古代利用微生物发酵作用的酿造食品工艺，品种是很多的，最重要的是造酒。醋和酱、酱油也是自古中国人生活中必不可少的调味品，都被列为“开门七件事”之一。乳酪、腐乳也都是我国人民普遍喜爱的传统食品。这些成果集中反映了中国古代在生物化学上的成就，它们为现代微生物学的产生和发展准备了条件，打下了基础。尤其是我们祖先对“麹”的首创和发明，对近代发酵科学的兴起更是做出了杰出的贡献。

本章只谈谈酒、醋和酱的发酵工艺。

## 一　中国古代的酿酒化学

关于我国酿酒的起源，自古流行着许多传说。有的说是夏禹时一个名叫仪狄的人发明了造酒，例如《战国策》说：“昔者，帝女（尧舜的女儿）令仪狄作酒而美，进之禹，禹饮而甘之。”也有人说是一个叫杜康或少康的人首先造酒。例如战国时著作《世本》说：“少康作秫酒。”还传说他是夏禹的五代孙。暂且不论我国在什么时代开始酿酒，但把这种技艺的发明归功于某一个人的智慧，是不妥当的。为了讲清这个问题，得先解释一下酒的生成的化学过程。

酒是含乙醇的饮料，在古代的条件下，乙醇是某些糖类化合物在酵母菌所分泌的酒化酵素（酶）的作用下被氧化而成的。糖类（或叫碳水化合物）包括淀粉以及麦芽糖、蔗糖、葡萄糖、果糖等简单的糖类。但只有那些简单的糖类才能在酵母菌的作用下转变成乙醇，淀粉则不能。所以谷物不能直接发酵转变为酒。但是当谷粒（如麦子、玉米、稻子）一旦受潮发芽时，谷芽就会自发地分泌出一种糖化酵素，把谷粒中的淀粉水解成麦芽糖，以作为它滋长和生根的营养。而麦芽糖一旦生成，又与空气中浮游的酵母接触，就会产生出酒。我们可以想像，远古的人类逐步开始了农业，收获到谷物，但当时又不可能有很好的谷仓，也没有严实的贮粮器皿，因此天阴下雨时粮食受潮、受淋的情况是常常会发生的，这就会使远古的祖先们有机会品尝到麦芽糖的甜味和异香的酒味，进而便会总结出用发芽糖化的谷物作原料有意识地酿酒了。这种发芽糖化的谷物，我国古书上称它为“蘖”。因此以蘖酿酒是粮食酒的源起和最早的方法，但它的出现则是一个自然发生的过程，不会是谁发明的。

鉴于我国在新石器时代的后期，很多地方已经兴起了农业，例如在龙山文化的许多遗址（如山东龙山、底沟、城子崖）中都出土了石镰、蚌镰就可以作为证明，而且在这个时期的遗址中还发现了相当多的陶质酒器。所以有人认为我国在龙山文化时期以前已经开始酿酒，到了夏代已经有了一定的经验和规模，这种估计大概是不错的。

我国在酿酒的早期阶段，还有一项极卓越的发明，那就是用发芽同时发霉的谷物作引子，来催化蒸熟或者碎裂的谷物，使它转变成酒。我国古书上把这种发芽而且发霉的谷物称为“麴（曲）蘖”。这项酿酒工艺的原理大致是这样的：那些发芽的谷物一旦与空气中浮游着的叫做丝状毛霉菌的孢子接触，就会在其上生成丝状的毛霉，而毛霉可以分泌出糖化酵素；另外，发霉的谷物上总还同时滋生着酵母菌，因此“曲蘖”便具有综合的功能，促使谷物转变成酒，也就是说发芽发霉的粮食浸到水中就会变出酒。可以设想，以蘖酿酒和以曲蘖酿酒的经验可能是在差不多的时期取得的，但多种曲菌所分泌的糖化酶对淀粉的糖化作用要远胜于麦芽酶，所以曲蘖酿酒效率较高。人们利用曲蘖酿酒，经过一段时期的经验总结，便会了解到：只要把谷物蒸煮，放置在空气中，环境适当时就可以发霉变“曲”而无需先使它发芽，即可直接用来酿酒。晋朝时有一位学者江统写过一篇《酒诰》，议论到酒的源起时说：“酒之所兴，肇自上皇……有饭不尽，委余空桑，郁积成味，久蓄气芳，本出于此，不由奇方。”就是说，煮熟的谷物，没有吃尽，丢弃在野外，自然而然就会发霉发酵成酒。这种说法确切地描述了以曲酿酒的源起。此后，逐步又发展到把制曲和以曲为引子酿酒分步来进行。事实证明以酒曲做引子来酿酒比以蘖酿酒，效率要高得多，也更加简便。所以曲的发明极大地推进了酿酒技术的发展，它是中国酿酒史上一次重大突破性的进步。从此酒曲的研制、改进就成了

酿酒技术中最重要的一环。科学史家们估计，中国酒曲的发明大约在商代早期。不过人们习惯了，后来在一段很长的时间里，仍把酒曲称作曲糵。

殷商时期，饮酒的风气极盛。从殷墟中发掘出来过许多饮酒器和贮酒器，有陶制的，有青铜制的，例如爵、斝（jiǎ）、尊、盉（hé）、卣（yǒu）、觥（gōng）、觚（gū）等等，制作大都十分精致。甲骨文和钟鼎文中有当时的酒字和鬯（chàng）字，而且现在的“酒”字正是从那时的最简陋的酒器（即觥，用兽角做酒器）象形字逐步演变来的。据说殷商的帝王、贵族、奴隶主是极度荒淫酗酒的，纣王就是因酗酒、胡作非为而亡国的，所以周公就曾反复告诫子孙绝不要步他的后尘。在殷代时，只有两种酒，一种叫做“醴”，是用糵酿的酒，乙醇含量不高，富含麦芽糖，所以味道较甜，酿造的主要原料是小麦和小米，这种酒是酿来吃的；另一种名叫“鬯”，是用黑黍为原料，加了香料，利用曲酿造的香酒，大概主要是用在祭祀上。

周代时，已经总结出了丰富的酿酒经验，有了很完整的一套酿酒技术规程。《周礼·天官冢宰》记载：周代时宫廷中设有“酒正”，专门掌管造酒的政令，有“大酋”负责造酒的诸般事宜；有“浆人”从事造酒的劳作。《礼记·月令》叙述了大酋在仲冬酿酒时必须负责监管好的七个主要环节：“秫稻必齐”（造酒原料的准备），“曲糵必时”（及时做好酒曲），“湛炽必洁”（清洗酿酒原料和用具），“水泉必香”（选好纯净香醇的泉水），“陶器必良”，“火齐必得”（加热火候合适），“兼用六物”（选用各种香草），足

见经验已经相当完整。那时吃酒已有两种方法，一种是酒浆与酒糟同吃，这种酒叫“醪糟”，就像今天江南的“酒酿”，大概属于甜酒；一种是酒清，是用布把酒糟挤滤掉，只饮酒浆，这种酒叫“湑”（xǔ），就像今天的黄酒。

关于我国古代制曲技术的记载，最早的见于晋代人嵇康所著的《南方草木状》，其中记载了两广的“草曲”。制作方法是把米粉与多种草叶混合，以野葛（豆科植物）汁和淘米水搅拌，揉成团，放在蓬蒿中，于荫蔽地方放置一个多月就制成了。它是用来酿造糯米酒的。到了南北朝时，山东益都人，北魏高阳太守贾思勰撰著了一部《齐民要术》，它是我国现存最早、最完整的一部包括农林、牧禽、渔、食品加工等的农学百科全书，其中有四篇专门介绍酿酒，共记载当时北方的12种造曲法，其中酿酒用的“神曲”五种、“白醪曲”和“女曲”各一种、“笨曲”三种。他是按酿造的效能把酒曲分成这三等。它们都是以小麦为原料的黄酒曲。“神曲”的效能最高，一斗可“杀米”（使原料小麦糖化和酒化）少则一石八斗，多至四石。书中对这些酒曲的制作方法都作了很翔实的叙述。贾思勰对酿酒的原料、原料的预处理、酿造温度的控制、水质和原料与水的比例等酿酒的主要条件也都一一地作了总结。强调要将原料淘洗干净（“若淘米不净，则酒色重浊”）；酿造时要分批添加原料，逐级发酵，以调控发酵的温度，特别是在发酵热度高时要及时把醪舒展开；酿酒用水以水脉平稳的河水第一，甜井水次之，而忌用碱水；原料与水的比例则

须依酒曲的质量而定，曲好则投水量要大。他已了解到发酵温度过高则使酒变酸。可见一千四百年前我国的造曲法和酿酒工艺已经有了极丰富的经验和很高的水平。此外，宋朝人朱肱写了一本《北山酒经》，其二、三两卷是专门介绍南方造曲法和酿酒法的。它记录了13种曲的制法。第一类叫“罨（yǎn）曲”，是把生曲放在麦秸堆里，定时翻动；第二类叫“风曲”，是用树叶或纸包裹着生曲，挂在通风的地方；第三类叫“醭（bào）曲”，是将生曲团先放在草中，等到生了毛霉后就把盖草去掉。这些曲分别以麦粉、粳米、糯米为原料，都掺加了一些草药，如川芎、白术、官桂、胡椒、瓜蒂等等，可以调节酒的风味。

在汉代以前，我国似乎没有以水果酿酒。当然，野果落地后是很容易发酵变酒的，因为果皮上普遍附着有酵母菌，它们在果汁里繁殖起来，就会促使其中的葡萄糖、果糖转变成乙醇；此外，水果久贮腐烂也很容易变酒。但是我国汉代以前还没有这方面的记载。后来的笔记小说中曾提到猿猴酿酒的传说，这话显然不确切。当然，猴子比人先在野外品尝到有酒味的果子，那倒是很自然的事。

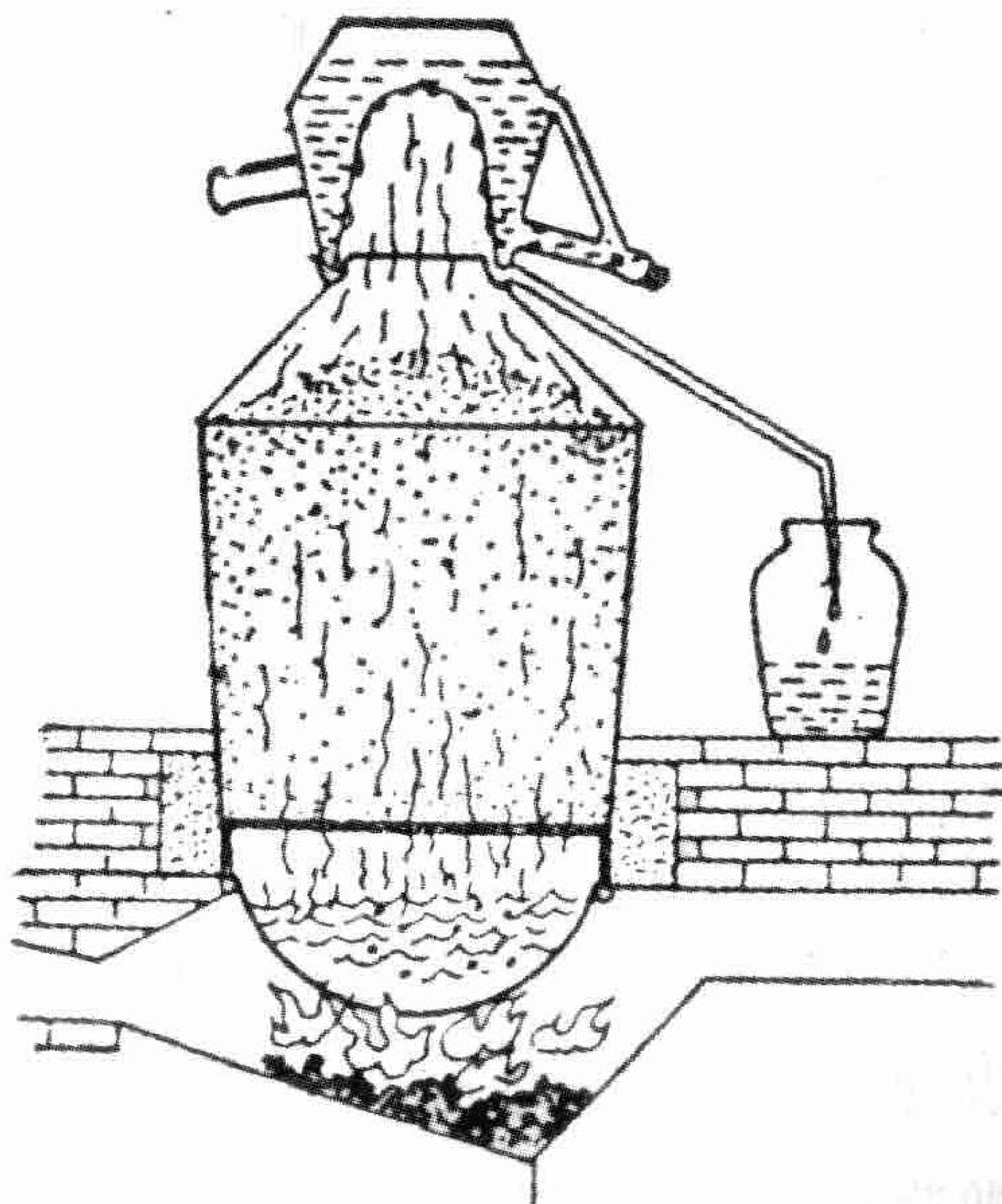
葡萄酿酒比较容易，也可以自然发酵。古埃及和古罗马帝国是葡萄酒的发源地，一直远近闻名，享有盛誉；中亚、西亚也有酿造葡萄酒的悠久历史。据《汉书》说，是汉武帝时张骞出使西域，从大宛（今中亚费尔干纳盆地）带回来了葡萄种子和葡萄酒。固然东汉时成书的《神农本草经》已提到“葡萄……可作酒，生山谷”。但只说可以作

酒，没有讲清这是据玉门关外输入的酒而言，还是说这时华夏民族自己已经开始酿造葡萄酒。所以只能说那时已知道葡萄可以酿酒。到了三国时期，魏文帝曹丕在给吴监的一封信中，有这样一段话："葡萄酿以为酒，甘（即甜）于曲蘖，善醉而易醒。"大概那时中原人确实会酿葡萄酒了，但仍不普遍，味道也不见得好。直到唐太宗时，从高昌（今新疆吐鲁番东）移植来了优良品种的马乳葡萄，又直接吸取了西域的酿造法，于是酿出了"芳香酷烈，味兼醍盎"的葡萄酒。从此，葡萄美酒就在中原大地上盛行了起来。

酿造的酒中乙醇的浓度不会太高，因为酒中乙醇的浓度超过10%时，就抑制了酵母菌的活动能力，发酵作用也就停顿下来了。取得烈性的浓酒必得通过蒸馏过程。所以蒸馏酒的出现是造酒进步史上的又一个飞跃。我国什么时候开始制造蒸馏酒，一直是科学史界很感兴趣而至今仍没有得到一致见解的问题。据目前掌握的资料，在众说当中，认为出于宋代时期的见解似乎比较稳妥。北宋大文学家苏东坡所撰《物类相感志》中有"酒中火焰以青布拂之，自灭"的话，这种可燃烧的酒应是一种蒸馏酒；南宋法医学家宋慈所撰《洗冤录》说：毒蛇咬伤人，可令人口含烧酒，吮伤口以吸拔其毒，这种可消毒的烧酒似乎也是蒸馏酒；1975年在河北省青龙县发现了一具金代铜胎蒸馏锅，估计可能是用来蒸酒的。尽管宋代可能已经有了蒸馏酒，但肯定还十分罕见。即使到了明代晚期，宋应星在撰写的《天

工开物》中，也没有提及蒸馏酒。李时珍《本草纲目》中固然提到一种烧酒，名叫“阿拉吉酒”，但那是元代时自东南亚传入我国的一种酒，是利用棕榈汁和稻米酿造而成的。李时珍只说其蒸馏法是“用浓酒和糟入甑，蒸令气上，用器承滴露”。但这是传来的经验，他却没有提及我国自己设计的蒸馏装置。清代以后，我国民间酒坊采用蒸馏工艺就比较普遍了。下图是我国著名微生物学家方心芳先生参考了文献记载，经过反复推敲，绘制出来的我国明清以来长江南北比较普遍使用的一种蒸馏酒的装置。

我国古代在造曲技术上还有一项很值得自豪的成就，就是培育出了红曲。它也叫丹曲，是红米霉菌在籼稻米上滋生而成的，并长透米粒内外。因为它繁殖很慢，在自然界中很容易被生命力强、繁殖迅猛的其他霉菌类压制，所以这种曲不好制作，也不易发现。即使发现了，也往往因为“不识货”，而以为是造曲失败了。但由于它是高温嗜酸菌，所以在较高的温度下，特别是在酸败的大米上，其他菌类多数受



我国明清以来民间所用传统蒸馏器
（采自洪光住《中国食品科技史稿》，中国商业出版社）

到了抑制，而它的优势却显现出来了。所以红霉菌曲的培养成功必然是曲工长期耐心观察、总结经验的成果。《天工开物》对红曲的制作有很翔实的记载。从它的描述，可知明代曲工在制作红曲时，还要往米饭中加酸性明矾水，以利于红霉菌的生长，足见他们的经验多么丰富。红曲的用途很多，除了酿红酒外，更大的用途是作食物防腐剂，在鱼和肉上薄薄敷上红曲，即使在盛暑也能保持风味不变，蛆蝇也不敢接近，因为红米霉可以分泌出强杀菌作用的抗菌素。所以宋应星说它是“奇药”，李时珍说“此乃窥造化之巧者也”。它又是很理想的食品染色剂，既无毒，又鲜艳，红腐乳就是利用它着色的。红曲还是很好的医药，李时珍已经指出，它可治疗赤白痢疾、跌打伤损、消食活血、健脾燥胃。北宋初年时陶穀所撰的《清异录》中已提到“以红曲煮肉”，可见我国成功地制造出红曲当在宋代以前。

## 二　中国古代醋和酱的酿造化学

酒酿造成功以后，从理论上推测，似乎很自然地就会得到醋。因为酒中的乙醇在微生物醋酸菌的作用下，就会被空气氧化成醋酸，而这类菌在一般酒曲中都有，大气中也常有浮游的醋母孢子。所以有人主张粮食醋与粮食酒的酿造基本上同时发生。但实际上并非这么简单，因为乙醇在醋酸菌作用下生成醋酸的生物化学过程要有适当的环境，

人们未必立即掌握；另一方面，曲母中除有醋酸菌外，还有其他杂菌会促使酒中的乙醇及其余的成分生成各种醛类、酮类、酯类和有机酸类物质，因此在没有总结出相当丰富的经验以前，即使酒中有了一些醋酸，但这种液体未必有香醇可口的醋味，甚至是苦的，还算不上是食醋，也不会引起人们的兴趣和喜好，只不过是败酒而已。还有人认为"醋"字出现较晚，醋在古时叫做"醯（xī）"，然从"醯"字的出现来判断食醋的出现，这也不大可靠。因为古"醯"字的含义并非与今天的"醋"相同。《周礼》中固然有"醯人"、"醯物"，《论语·公冶长》中固然有"乞醯"的记载，但汉代学者郑玄在《周礼》注中说："醯，肉汁也。"东汉人许慎《说文解字》说："醯，酸也。"所以周秦之际的"醯"既可以指酸的肉酱汁（而肉酱中的酸味，可能来自醋酸，也会来自氨基酸、乳酸之类），也可能泛指各种酸味的食物。古今学者比较普遍的见解，认为汉代时我国肯定有了食醋，今"醋"的本字是当时的"酢"。西汉史游所撰《急就篇》中有"芜荑盐豉醯酢酱"的话；东汉崔寔所撰《四民月令》中又有了"四月四日可作醯、酱"的话，唐人颜师古说："醯，酢也，一物二名也。"贾思勰的《齐民要术》则明确指出："酢，今醋也。"因此可以判断西汉时的"醯"、"酢"就专指食醋而言了，也就是说，那时的人已经酿造、享用食醋。

根据现代微生物学和酿造化学的知识，多数以粮食酿醋的发酵全过程，可分为三个主要步骤：（1）淀粉通过谷

芽或毛霉菌的作用发生糖化和液化；（2）通过酵母菌的作用，糖转化为乙醇和二氧化碳；（3）乙醇经醋酸菌的作用，转化为醋酸。但这三个步骤是在同一醪液中连续发生，又相互交叉进行的。此外，在醋酸发酵的同时，还有其他细菌的酶系作用伴随着发生，如氧化丙醇生成丙酰酸，氧化丁醇生成丁酸，氧化甘油生成二羟基丙酮，氧化葡萄糖生成葡萄糖酸，分解蛋白质为氨基酸。而这些有机酸又可与醇类缩合生成醇芳的酯，会使醋风味浓酽，香鲜味美。而根据现代制醋工艺经验的总结，使乙醇进一步发酵生成醋酸需要具备以下一些条件：（1）发酵液中乙醇浓度不要超过7%；（2）醋酸菌生长的最宜温度为30℃，醋酸发酵温度最好控制在40℃；（3）发酵液要与空气充分接触，因醋酸菌有好气性；（4）发酵液中要有一些氮素和磷素；（5）尽可能减少杂菌。在古代，人们对发酵缺乏科学了解，全凭经验，所以从酿酒到造出食醋确实需要相当长时期的摸索，而且早期的食醋味道也还不大鲜美，所以汉唐时还常把食醋称为“苦酒”。

最早记载造醋法的著作大概是汉朝人谢讽所著《食经》，其中提到“作大豆千岁苦酒法”，但记述过简，很难估计这种方法的水平。翔实记载酿醋法的早期著作仍是《齐民要术》，其中不仅有许多“苦酒法”，而且有许多制曲酿醋法。例如“秫米（黏高粱）神酢法”、“粟米（带皮的小米）曲作酢法”、“回酒酢法”和“神酢法”等等共23种。造醋的原料包括了谷物小米、高粱、糯米、大麦、小

麦及大豆、小豆等。他所介绍的都是制作上等香醋的方法。以其中的“神酢法”为例，做法是这样的：先做醋曲，将大豆煮熟后与面粉混合，加水调合成饼状，平铺，用叶子盖上，使菌在饼上繁殖。曲菌孢子经过几天后便发芽，生出菌丝，接着菌丝又生育出大量黄绿色孢子满布于曲上。这种黄色曲，古时叫做“黄蒸”。在农历七月七日用三斛（hú，一斛是十斗）蒸熟的麸子加一斛“黄蒸”，放在洁净的陶瓮中，待两物接触发热变得温暖的时候，把它们拌合起来，加水至恰恰把它们淹没。保温放置两天，压榨出其中的清液，放在大瓮中，经两三天后，这时瓮体就会热起来，要用冷水浇淋瓮的外壁，让它冷下来。这时液面上会有白沫（叫做“白醭”）泛起，要及时捞起撇掉（否则会使发酵液得不到充分的氧气，阻碍醋酸菌生长，而厌氧的酪酸菌会乘机发展起来，醋就做不成了）。满一个月，“神醋”就成熟可食了。从《齐民要术》对众多造醋法的记述，可以看出，在北魏时期我国的制醋匠人对酿醋过程中几个关键环节都有了周密的观察，严格的条件控制，他们的一系列判断也很符合现代科学的道理，表明酿醋工艺的成就已经达到了很高的水平。举例来说：其一，贾氏在“动酒酢法”（以变酸的酒做醋）中指出：酿醋到第七日后就会有“白衣”（是醋酸菌群体的菌膜）长出来，不要搅动。数十日后，醋便生成了。及至“白衣”下沉，醋反而更加香美。可见他已把醋的生成和滋长出来的“衣”联系起来，即已注意到醋酸菌的发育和衰老的变化与醋酸发酵之间的关联，

理解到“白衣”的生长正是醋生成的必要条件。其二，那时已区别了“白醭”与“白衣”的区别，按现代微生物学的知识，“白醭”是在发酵的初期阶段形成的糙膜酵母，它的生成不利于醋酸菌的生长。而贾氏已正确指出，要采取与处理“白衣”恰恰相反的措施——尽快撇掉。其三，他们已认识到醋在很浓的酒中是难以酿成的，所以用于酿醋的酒一般都比饮用的酒要淡薄得多，或者酿造醋时，投曲量对原料粮食、水的比例要小得多。其四，已很注意发酵温度的控制，例如在“酒糟酢法”中便指出：夏季酿醋，宜用冷水淋洗瓮散热，以降低温度；春秋季酿醋，瓮要放在温暖的地方，用麦秸黍茎包裹或经常用温水浇淋，以提高温度。其五，醋酸菌固然是好气性的，但在较稀薄空气的条件下仍能滋生，而对酿醋有害的糙膜酵母（白醭）是极好气性的，在缺空气的条件下很难生长，所以贾思勰的建议是通过适当降低通气来抑制有害菌，采取了“任瓮大小，以满为限”，并用丝绵封瓮口的措施。但又防止过分缺气，所以要不时加以搅拌并添加疏松的粟糠为填料。这些经验一直为后世所借鉴。《齐民要术》虽然还没有明确提到“陈醋”，但大麦酢法已提到把清醋（新鲜去糟的醋）“盆合泥头，得停数年”，即密封贮存，陈酿经年，这显然已是更加醇香的陈醋了。

东汉时，醋不仅食用，并开始作为医药，据说东汉名医张仲景治黄汗（病名，头面四肢浮肿，汗出粘衣色黄如柏汁，腰髋弛痛，小便不利）就用“黄芪、芍药、桂枝苦

酒汤”。陶弘景整理出的《名医别录》说醋能“消痈肿，散水气，杀邪毒”。在炼丹术兴起以后，苦酒很快又被方士们所利用，据说他们用苦酒和硝石制成溶液，居然溶解了很多矿物（化之成水），如丹砂、慈石、雄黄等（此说当然有很大夸张），因此成为“水法炼丹”的主要溶剂。方士们还把一些矿物质溶入醋中，称之为“左味华池”，也是炼丹术中不可少的药剂。

我国至迟在隋唐之际，不仅已经熟练地掌握了用粮食为原料，通过直接生曲、发酵的连续过程来造醋，而且制醋原料更加多种多样，表明已做过广泛的尝试，所以醋的品种极为丰富。据苏敬所撰《唐·新修本草》记载，当时除有米醋、麦醋、糠醋、曲醋、糟醋等粮食醋外，更有以饴糖为原料的糖醋，以桃、葡萄、大枣等为原料的果醋。当然，其中最重要的还是米醋，而且以它的味道最“酸烈”，也只有它能入药。

山西陈醋和镇江香醋是我国传统食醋的两个名品，各具独特的风味，蜚声宇内。山西陈醋的特点是甘而不浓，酸而不酽，鲜而不咸，辛而不烈。醋曲是用大麦、豌豆和黑豆为原料制作的，以麦壳、谷糠、麦秆、高粱秆为曲床，在25℃下发霉而成。造醋时先将黏黄米和高粱合煮成粥，加入20%上述醋曲，经过一个多月便成为醋醪，再加入麸皮、小米糠，拌匀，放置在曲房中在35℃下发酵，十天后即成醋糟，于是便移入淋缸淋醋。新醋再经日晒、露凝、捞冰（冬天放在室外，醋中的水结冰浮在醋上，将冰捞出，

效果与蒸发相似）等工序继续发酵和浓缩，风味便越来越佳，经一二年后才食用，所以叫老陈醋。这是它的传统制法，这种配方和工艺在《齐民要术》中已经基本成型了，所以其历史可算有 1400 年了。镇江香醋的特点则是酸而不涩，香而微甜，色浓味鲜，是许多江南名菜的重要调料。它是以糯米酿造，头道工序是用糯米蒸饭，在 30℃下糖化、酒化，然后分批添加麸皮、谷糠，进行固态分层次发酵，这样可以总保持发酵物与氧气充分接触，并逐步扩大醋酸菌的繁殖。其淋醋过程还包括过滤和浓缩，以清除杂质，使醋增浓，并适当消毒，这种香醋要再密封贮存六个月方可出厂。镇江香醋厂建于 1850 年，迄今已 160 年。但这种糯米醋与陶弘景所提及的米醋属于同源，那么这种类型的醋，其祖距今也有 1400 年了。

中国的豆酱是以豆类和面粉为原料发酵制成的，至少也有两千年的历史了。西汉时成书的《急就篇》已提到“酱”，唐人颜师古注释说：“酱以豆合面为之也。”此后，东汉时王充的《论衡》、崔寔的《四民月令》都提到做酱，并强调做酱要及时，不要延误到梅雨季节。

《齐民要术》中有 12 种造曲法，其中有“黄衣”、“黄蒸”，就是用于制酱、制醋的。它们一般是碎块的散曲。前一种是用整颗的麦粒，后一种用舂碎磨细的麦粉。蒸熟后摊在席箔上，用幼嫩的荻叶（与芦苇叶相似）盖上，直到长上一层黄霉菌。这种曲能分泌出淀粉酶和蛋白酶，对淀粉既具有糖化作用，也具有酒化作用，更重要的是又可水

解豆类中的蛋白质成为氨基酸，这是使酱具有香醇和特殊风味的主要原因。

关于黄霉菌的培养以及如何发挥出它所分泌的酶的活力，在《齐民要术》成书时，也已经有了相当成熟而且相当科学的经验。例如贾思勰曾指出：培养“黄衣”要在农历六七月中。现在知道，黄霉菌的生长需要较高的温度与湿度。而所指示的月份（相当于阳历七八月）正是黄河中下游地区处于盛暑、多雨季节，气温高，湿度大。又如在酿造时要“于瓮中以水浸之，令醋”，所谓“令醋”是指让它发酵变酸（包括醋酸发酵、乳酸发酵），现在已知，黄霉菌能耐微酸性的环境，而“令醋”可抑制一部分不耐酸的杂菌。再如，酿造酱时都要加入盐，这样可抑制很多腐败菌和有损人体健康的细菌的繁殖。

我国豆酱的传统制法大致是先把大豆浸泡、蒸熟，拌入约25%的用麦粉制成的“黄蒸”类曲子，拌入15%—20%的浓盐水，搅揉成团，放在太阳下曝晒半个月到两三个月（所以要赶在雨季以前），或在室内搅拌几个月到一年，于是在各种微生物作用下就成为具有独特香味的豆麦酱。

有了豆酱，只要通过沉降、“篓抽”（过滤）、淋洗或压榨的方法就可以从豆酱中提取到酱油了。这种食法至迟在东汉已经有了。《四民月令》中提到“清酱”就是酱油。《齐民要术》在“做酱”一章中固然没有提到酱油，但在烹调食物的章节中，在“做燥脡（shān，肉酱）法”、“做生脡法”、“炮豚法”及“炮鹅法”中都用到“酱清”（即

“清酱”）。到了唐代，酱油就普遍被采用为调味品了。有趣的是，酱油那时竟然也进入了医方，孙思邈的《千金要方》治手指掣痛就是“用酱清和蜜温热浸之”，还说，“鲫鱼主一切疮，烧作灰，和酱汁敷之”。唐代的医书，王焘所撰《外台秘要》也有用到酱油的医方。

# 第六章

# 中国古代的染料与色染的化学成就

远距今天六七千年前，在新石器时代的中期，我们的祖先已经用赭土粉（赤铁矿粉）将粗麻布染成红色。当然，用矿物颜料染色，附着力不强，很难均匀，颜色一般不很鲜艳，色泽也单调，染出来的织品也欠光滑柔软。自从尝试了以天然植物色素作染料之后，这种方法就很快被淘汰了。但用矿物颜料在织物上进行彩绘，在我国则延续了很久。1976 年在内蒙古曾出土过一些西周时期的丝织物，上面的黄色花纹就是用矿物颜料雌黄（$As_2S_3$）粉描绘的。1972 年从长沙马王堆一号汉墓出土的大批彩绘印花丝绸织品上面有至今仍然十分鲜艳的红色花纹，都是用朱砂（天然 HgS）描绘的，更有一件印花敷彩的纱则是用朱砂、铅粉、绢云母（白色）和炭黑多种颜料彩绘的。

大约也是在新石器时代的中期，我国先民已开始选用天然植物色素为染料了。居住在青海柴达木盆地诺木洪地区的原始部落，那时已能用植物色素把毛线染成黄、红、褐、蓝等颜色，织出带有彩条的毛布。这类染料也不难发现，当人们采摘、摆弄鲜花野草时，某些花草中的浆汁沾在手上，蹭在衣服上，就会染上颜色，于是人们便会很自然地想利用它们来染色了。最初是把花、叶搓成浆状物，以后逐渐知道了用温水浸渍的方法来提取植物染料。选用的部位也逐渐扩展到植物的枝条、树皮、块根、块茎以及

果实。通过千百年的努力，人们逐步判断出几种特别适宜作染料的植物，例如用蓝草来染蓝，用茜草来染红，用黄檗（bò）来染黄；又分别探讨出各种染料的一些习性和必要的一些加工工艺；接着由于染料的需求量猛增，人们便有意识地大规模栽培这类植物并研究栽培的方法。色染也就逐步成为一种专门的技艺和行业，我国古代称之为“彰施”，这个词最早见于《尚书·益稷》，它记述了舜对夏禹讲的话：“以五采彰施于五色，作服，汝明。”意思是要他用五种色彩染制成五种服装，以表明等级的尊卑。

我国历代都很重视“彰施”这项技艺，各代王朝都设有专门掌管染色的机构。在周代，天官下有“染人”，就是管理染色的官员；在秦代设有“染色司”；自汉至隋各代都设有“司染署”；唐代的“织染署”下有“练染作”；宋代工部少府监有“内染院”；明清则设有“蓝靛所”。这些官方的染色管理机构又是研究机构，垄断着当时染色技艺的专利。

我国古代陆续常用的染料包括如下一些：

1. 红色染料

红色被认为是一种很高贵的色彩。朱红和鹅黄等色彩鲜艳的精细织品往往都是为帝王贵族制作衣物。

红花：草本植物，提取染料部分为花。西汉初就在中原种植，据说是张骞从西域移植来的。有红蓝花、黄蓝花等异名。其红色素易溶于碱水，加酸又可沉淀出来，所以红花染色的织物不能用碱性水去洗涤。

茜草：草本植物，可提取染料的部分为根茎。又写作

蒨草，又名茅搜（《尔雅》）、牛蔓（《诗疏》）、金线草（《植物名实图考》）、茹藘（《毛诗》）。因为这种染料色泽鲜美，很受欢迎，销路很大。《史记·货殖列传》有“千亩卮（指黄色染料植物栀子）茜，其人与千户侯等”的话，表明汉代时有专门栽植茜草并发了财的人。

苏木：热带乔木，其干材中含有“巴西苏木素”，原本无色，被空气氧化后便生成一种紫红色素，可作为染料。最早见于《唐·新修本草》，原名叫“苏枋木”，据说是从南海昆仑（今越南湄公河口外）引进来的，交州（今越南河内一带）、爱州（今越南清化一带）也有。由于苏木中还含有鞣质，所以用苏木水染色后，再以绿矾水媒染，就会生成鞣酸铁，是黑色沉淀色料，颜色会变成深黑红色。

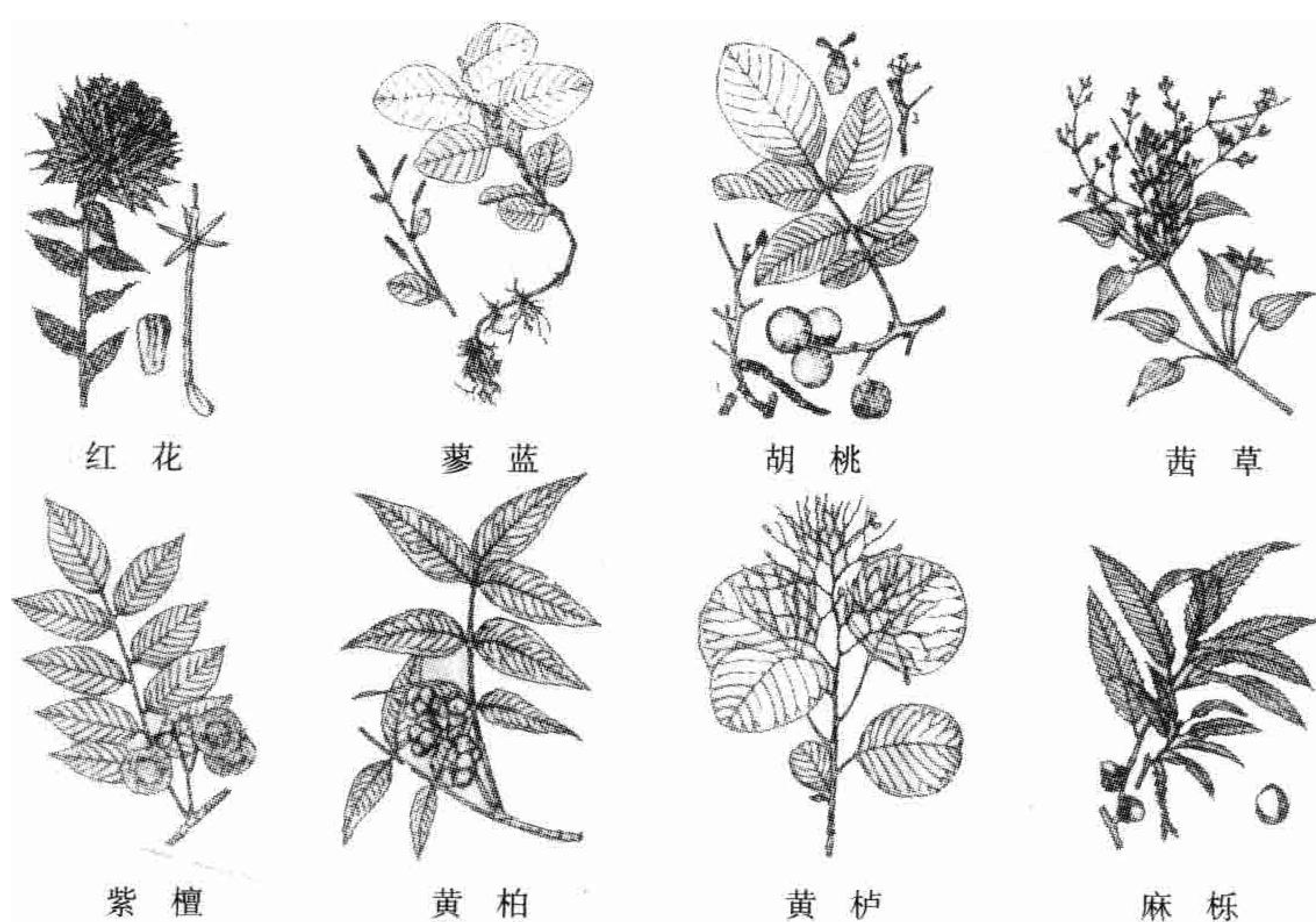
2. 黄色染料

黄色也被认为是一种很高贵的颜色。

黄栌：一种落叶乔木，从其干材中可浸渍出一种黄色染料。黄栌木本为药材，最早见于《神农本草经》，唐代后用于染色。

黄檗：又名黄柏，从其木材和树皮都可浸出黄色染料，不过应用较少。它与靛青套染，则成为草绿色。但我国古代常用它染纸，制成“防蠹纸”，可以防虫蛀。

栀（zhī）子：有时写作“枝子”、“支子”，又名木丹、越桃。除野生外，因其花白，美而芳香，也常被植于庭园观赏。其果实椭圆形，是药材，并可从中浸取出黄色染料。据李时珍说，还有一种红花栀子，以其果实染物可成赭红色。所以栀子又称黄栀子。



我国古代利用的一些染料植物
（采自南京新医学院编《中药大辞典》）

槐：一种落叶乔木，我国各地普遍生长。槐花未开时，其花蕾通称“槐米”。李时珍曾指出：槐米“状如米粒，炒过，煎水，染黄甚鲜”。

3. 蓝色染料

在古代，蓝色的服装往往是平民穿戴的，所以蓝色染料用量极大。这类染料植物中蓝草是从古至今最著名的制取蓝色染料的草本植物。据宋应星说，蓝草有五种，分别叫茶蓝（又名菘蓝）、蓼蓝、马蓝、吴蓝、苋蓝。在蓝草的叶子中含有一种色素，现代的科学名称叫“蓝甙（dài）”，此物在水浸的条件下逐步水解，生成可溶性的3-羟基吲哚，是无色的，染于织物上后，经日晒，空气氧化，就生成“蓝靛”。这种染料非常耐日晒、水洗和加热，所以自古受到欢迎，历来都作为经济作物而大面积种植。

4. 紫色染料

我国自古染紫都用紫草，《神农本草经》已经著录。它有茈草（《尔雅》）、紫丹（《本草经》）、地血（《吴普本草》）等别名，是多年生的草本植物，我国南北方山野草丛中皆有，其花紫、根紫，从其根、茎部可提取出紫色染料。

5. 黑色染料

我国古代不同时期对黑色的看法很不一致，秦始皇认为秦灭周是以水德战胜了火德，因此尊崇黑色，衣服、旄旌、节旗皆上黑；魏晋时也崇尚黑，因此当时建康（今南京）以染黑而著称，秦淮河南有个地方叫乌衣巷，据说住在那里的贵族子弟都穿乌衣，即黑色绸衣。但在其他一些朝代时，如东晋和唐代则以黑色为低下，穿黑衣的“皂衣”（平民百姓）、“皂隶”（官老爷的走卒）就都是下层人物。但不管哪个时期，都对黑色染料下过一番工夫，着意研究过。

我国古代黑色染料的原料都是一些含鞣质（又名单宁，是具有多元酚基和羧基的有机化合物）的植物的树皮、果实外皮或虫瘿，例如五倍子（是昆虫角倍蚜、倍蛋蚜在寄主盐肤木、青麸杨等树上形成的虫瘿）壳、胡桃青皮、栗子青皮、栎树皮及其壳斗（俗名橡碗）、莲子皮、桦果等等。它们的水浸取液与媒染剂绿矾配合，便生成鞣酸亚铁，上染后经日晒氧化，便在织物上生成黑色沉淀色料。因绿矾常用于染黑，所以又叫皂矾。

上述这些植物的浸液固然都可以直接拿来浸染纺织物，

但是如果临到用时再来采集，就很不方便，当地既未必有这种资源，季节也未必合适；收集、运输大量植物茎叶也很不方便；而且某些浸液常常是几种色素的混合物，因此染出的织物，颜色往往不大纯正。所以，这便促进了染料加工业的兴起，染工便预先对原料进行处理，对有效成分加以提取、纯制，做成染料成品。这样便出现了古代的染料化学工艺。例如蓝草的化学加工，据《齐民要术》和《天工开物》记载，是把它们的叶和茎放在大坑或缸、桶中，以木、石压住，水浸数日，使其中的“蓝甙”水解并溶出成浆。每水浆一石，下石灰水五升，或按 1.5% 的比例加石灰粉，使溶液呈碱性，其中无色的靛白（3-羟基吲哚）便很快被空气氧化，生成蓝色“靛青”沉淀，滤出后晾干即为成品，贩运各地。临到用时，将靛青投入染缸，加入酒糟，通过发酵，使它再还原成靛白并重新溶解，即可下织物进行染色工序了。这种“靛青”制作和染色的化学工艺大约在春秋战国时代已经发明。又如红花，其水浸取液中除红色素红花甙外，还含有红花黄色素，所以直接染色，织物的色调往往不够纯正鲜艳。于是我国古代的染工则先用碱性的稻草灰水（含很多的碳酸钾）或碱水（天然碱，即碳酸钠的溶液）浸取出两种色素，再往染料液中加入酸性的乌梅水，便单独把红色素沉淀出来了，绝大部分黄色素仍留在溶液中。这样，溶解和沉淀反复几次，便可将黄色素除尽，得到纯净的红色素，制成红花饼，阴干收贮。这种红花饼可染织物成大红色，极为艳丽，也可用来染纸。

这项工艺的记载最早见于《天工开物》。

其实，染色过程往往也并非是简单地使染料被吸附在织物纤维上，其中常常伴随着发生化学反应。例如用黄栌水染黄，染工往往在织物着色后，再用碱性麻秆灰水漂洗，可使织物呈金黄色，因为黄栌染料硫橘黄素具有酸碱指示剂的性质，在碱性介质中黄色格外鲜亮。再如染黑，我国大约在周代时已知利用绿矾（硫酸亚铁）染黑，就是通过它与鞣质之间生成黑色的沉淀色料鞣酸铁。这项染色工艺实质上是地地道道的化学染色，这种黑色料附着在织物的纤维上，日晒和水洗的牢度远比浮染抹黑（用木炭粉）好得多了。另外，至迟在汉代时，我国染工已知利用明矾为媒染剂。《唐·新修本草》又有了以青蒿灰、柃木灰（都含有一些铝盐）作媒染剂的记载，即在浸染以后，再以这些媒染剂的溶液漂洗。用现代的科学眼光看，就是使酸性染料（例如茜素）与铝盐的水解产物氢氧化铝在织物上形成色素的铝盐沉淀色料，于是黏附力便极大地加强了，牢牢地固着在织物纤维上，所以实质上这也是一种化学过程。

我国色染技术也有一个由简单到复杂，由低级到高级的过程。最初是所谓“浸染”，就是把纤维或织物先经漂洗后，浸泡在染料溶液中，然后取出晾干，就算完成。但由于染料品种有限，浸染出的颜色种类就比较单调。比如，很难找到合适的天然绿色染料，染绿就发生了困难。于是便进一步发展出了“套染”。套染是把染物依次以几种染料陆续着色，不同染料的交配就可以产生出色调不同的颜色

来，或以同一染料反复浸染多次，又可得到浓淡递变的不同品种。例如先以黄檗染，再以靛青染，就可以得到草绿色；以茜草染色，以明矾为媒染剂，反复浸染不同遍数后，颜色就会由桃红色过渡到猩红色；以茜草染过，再以靛青着色，就可以染出紫色来。这种套色法，我国殷、周时就逐步掌握了。大约在战国时成书的《考工记》以及汉初学者缀辑的《尔雅》都提到过：以红色染料染色，第一次染为縓（quàn），即淡红色，第二次染为赪（chēng），即浅红色；第三次染为纁（xūn），即洋红色；再以黑色染料套染，于是第五次染为緅（zōu），即深青透红色；第六次染为玄，第七次染为缁，即为黑色。从马王堆一号汉墓出土的染色织物，经色谱剖析，有绛、大红、黄、杏黄、褐、翠蓝、湖蓝、宝蓝、叶绿、油绿、绛紫、茄紫、藕荷、古铜等色的20余种色调。又有人曾对吐鲁番出土的唐代丝织物作过色谱剖析，也有24种色调，其中红色有银红、水红、猩红、绛红、绛紫；黄色有鹅黄、橘黄、杏黄、金黄、土黄、茶褐；青蓝色有蛋青、天青、翠蓝、宝蓝、赤青、藏青等等。显然它们都是采用套染技术染成的，表明我国的套染技术在汉唐之际已很成熟，经验已非常丰富。又据明代人方以智的《通雅》记载，宋代仁宗时，京师染紫十分讲究，先染青蓝色，再以紫草或红花套染，得到“油紫”，即深藕荷色，非常漂亮。金代时染得的紫色则更为艳丽。

为了使服装更加华丽多彩，我们的祖先又早在春秋战国时就已开始研究、发展多种敷彩、印花的色染工艺。到

西汉时，我国在丝织品上以矿物颜料进行彩绘的技术已很高超，例如马王堆汉墓出土的绫纹罗绵袍就是用朱砂绘制的花纹，十分鲜亮。那时凸版印花技术也已相当成熟，马王堆出土的金银色印花纱，竟是用三块凸版套印加工的，有的印花敷彩纱，其孔眼被堵塞，表明印制图案时已采用某种干性油类作胶黏剂调和颜料，这种色浆既有一定的流动性，但又不会渗过织物。

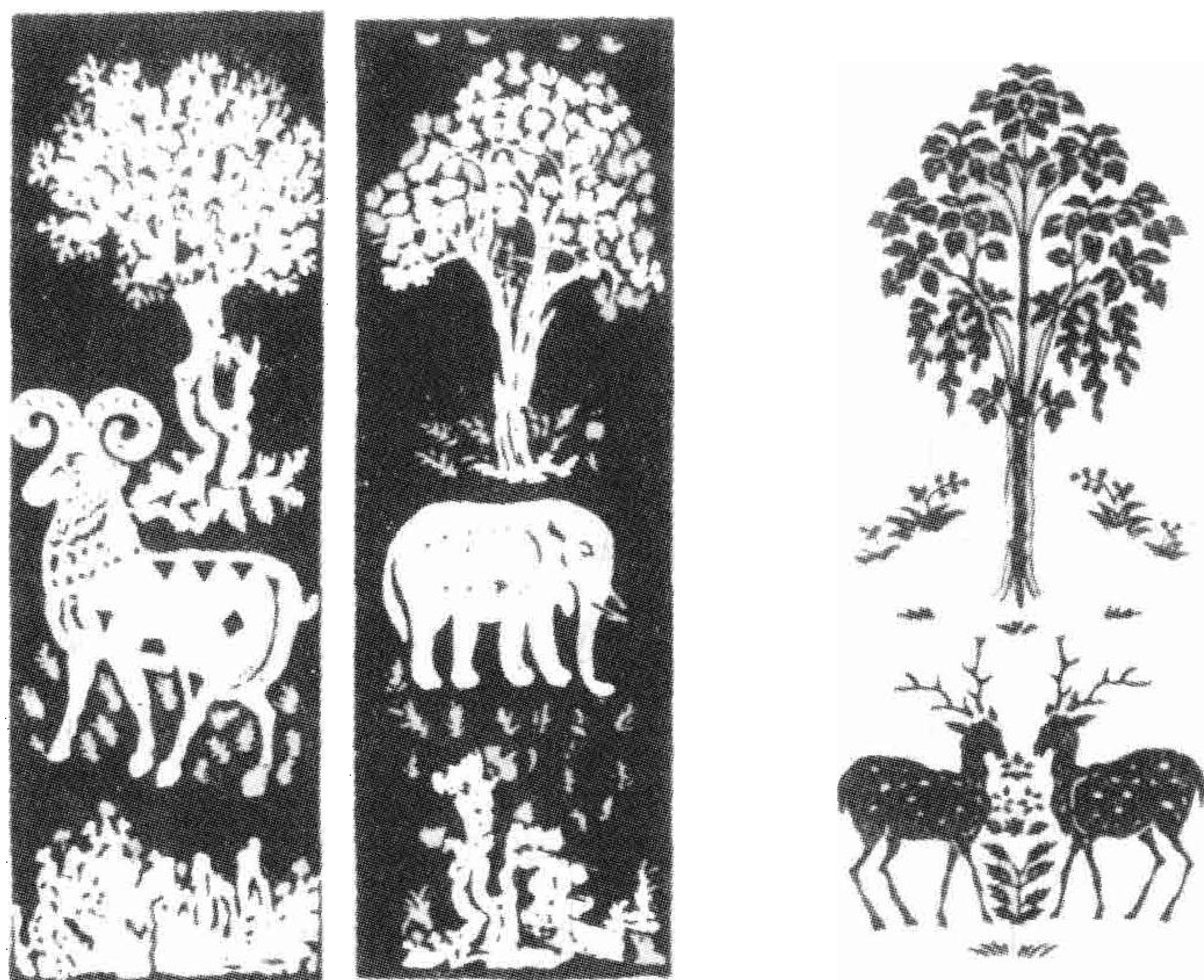
大约在秦汉之际，我国西南地区的兄弟民族则又发明了蜡染技术，在古代叫做"蜡缬（xié）"，"缬"就是有花纹的丝织品。这种技术是利用蜂蜡或白虫蜡作为防染剂。他们先用熔化的蜡在白帛、布上绘出花卉图案，然后浸入靛缸（主要染蓝，少数染红、紫）染色。染好后，将织物用水煮脱蜡而显花，就得到蓝地白花或蓝地浅花的印花织品，有独特的风格，图案色调饱满，层次丰富，简洁明快，朴实高雅，具有浓郁的民族特色。

在南北朝时，我国大江南北又流行起"绞缬"、"夹缬"等染花技术，"蜡缬"也盛行起来。"绞缬"是先将待染的丝织物，按预先设计的图案用线钉缝，抽紧后，再用线紧紧结扎成各式各样的小簇花团，如蝴蝶、腊梅、海棠等等。浸染时钉扎部分难以着色，于是染完拆线后，缚结部分就形成着色不充分的花朵，很自然地形成由浅到深的色晕和色地浅花的图案。"夹缬"的技艺则有一个从低级到高级的发展过程。最初是用两块雕镂相同图案的木花板，把布、帛折叠夹在中间，涂上防染剂，例如含有浓碱的浆料，然

后取出织物，进行浸染，于是便成为对称图案的印染品。其后，则采用两块木制框架，紧绷上纱罗织物，把两片相同的镂空纸花版分别贴在纱罗上，再把待染织品放在框中，夹紧框，再以防染剂或染料涂刷，于是最后便成为白花色地或色花白地的图案，很像今天的蜡纸手动油墨印刷。到了盛唐时期，夹缬印花的作品图案纤细流畅，又有连续纹样，已不是上述技术所能实现的。据印纺史家推测，这时已能直接用油漆之类作为隔离层，把纹样图案描绘在纱罗上，因此线条细密，图案轮廓清晰，纹样也可以连续，这种工艺可称为“筛罗花版”，或简称“罗版”。这种设想已为模拟试验所证实。唐代诗人白居易有“合罗排勘缬”（“排勘缬”的意思是依次移动两页罗花版，版版衔接，印出美丽的彩色花纹图案）的诗句，正是对当时夹缬印花的描述。夹缬也有染两三种颜色的。现在日本京都市正仓院还保藏着我国唐代制作的夹缬和腊缬的山水、鹿草木、鸟木石、象纹等的屏风，已属艺术珍品。到了宋代以后，镂空的印花版开始改用桐油竹纸，代替以前的木版，所以印花更加精细；更在染液中加胶粉，调成浆状，以防染液渗化。

中国古代的印染工艺还有很多很好的技巧，不及一一列举。这些成就充分体现了我国古代匠人绝顶的聪明才智和高度的文化素养，他们为美化人类的生活做出了卓越的贡献。

与中国古代印染工艺有密切关系，相互呼应的中国古代漂洗工艺也有很多别具特色、很值得称道的创造发明。



唐代的蜡缬（左）与夹缬（右）
（采自吴淑生：《中国染织史》，上海人民出版社）

为了在丝帛上染色，就要对生丝进行脱胶；为了在麻、棉的布上染色，就需要先行脱脂（因把麻棉纺成纱、布时，常需先以油浸湿，使其润滑，以便于纺织），再行染色。大约在周代时，人们就已经利用草木灰水使生丝脱胶，用碱性更强的楝木灰与煅蜃蛤灰（实际上就是石灰）加水所调成的浆（草木灰中的碳酸钾与石灰反应生成苛性极强的氢氧化钾）来使绸坯脱胶，然后在烈日下曝晒，如此夜浸日晒反复七次。这种工序当时叫“曝练”。在这个过程中还可使丝麻纤维得到一定程度的漂白和柔化。《考工记》中就有这方面的记载。

中国古代曾发明了许多洗涤剂。最早的当然是上述的草木灰。《礼记·内则》有“冠带垢和灰清漱，衣裳垢和灰

清澣”的话，所用“灰”即草木灰。《神农本草经》提到“冬灰”，就是用冬季时采集来的藜科或荻科植物烧成的灰。初时作为医药，唐代时已知它洗涤效果尤佳（含碳酸钾成分多），性质苛烈；而《唐·新修本草》又进一步解释了《本草经》中的“卤碱”，指出就是池泽地区盐碱地上析出的天然碱，即碳酸钠。所以在汉代时，我国已区分了这两种性质相似的可溶性碳酸盐。但因卤碱多产于内陆，在交通不便的情况下，取得草木灰比较容易，所以使用更普遍。

在唐代时，我国又发现了豆科植物皂荚树所结的荚果经水浸泡后，其水能生成泡沫，有很好的去污性能，便逐步成为民众常用的洗涤剂。这是因为皂荚果中含有一种名叫“皂甙”的物质，起泡能力很强，去污能力不弱于近代的肥皂。又因它是中性物质，不与染料作用，可使染物颜色保持鲜艳，对丝、毛织物也不苛蚀，这些都优于肥皂。其实，现在已知有700多种以上的植物中都含有皂甙，但去垢能力有强有弱，《唐本草》便指出应选“皮薄多肉”、“味浓”的皂荚。李时珍的《本草纲目》提到，明代时已将皂荚加工制成“肥皂荚”，效果更好，做法是“十月采荚，煮熟捣烂，和白面及诸香作丸，澡身面去垢，而腻润胜于皂荚也。”其实，这种肥皂荚在宋代时大概已经有了，南宋人周密所撰《武林旧事》中便提到当时杭州有“肥皂团”，可能就是这种物品。

我们知道，油脂和碱相作用，便被皂化，生成肥皂（硬脂酸钠或钾）。我国古代固然没有这类固体肥皂，但有

效用类似它的“胰子”。胰子是用猪的胰脏为原料，它的发明有一个过程。北魏时，《齐民要术》就已记述过猪胰可以去垢。因为动物的胰腺含有多种消化酶，可以分解脂肪、蛋白质和淀粉，所以有去污垢的能力。我国现在有些地区还沿用它，特别是在冬季使用，猪胰分解了脂肪后，还会生出甘油，又可滋润皮肤。但单独使用猪胰很不方便，在晋代时，人们就已经发明了用猪胰为原料的“澡豆”。澡豆的制法是：把猪胰洗净，除去其上的污血并撕去其脂肪，研成糊状，加上豆粉、香料，混匀后揉成团，晾干后便成澡豆，这样便把猪胰中的消化酶与豆粉中的皂甙结合起来使用了，去垢能力增加，而且豆粉中含有卵磷脂，可以增加起泡力和乳化力，并营养皮肤。晋代人裴启所撰《语林》曾提到西晋富豪石崇以“金澡盆盛水，琉璃碗盛澡豆”，可见那时就有这种洗涤剂了。到了明代时，澡豆又发展成为胰子。胰子的成分是猪胰、砂糖、天然碱、猪脂。其制作方法是：先将新鲜的猪胰与砂糖一起研磨成糨糊状，加入少许天然碱及水，搅拌均匀，再注入熔化的猪油，并不断用力搅拌、研磨，最后揉成球状或者块状，晾干后即成。所以我国固有的“胰子”与现在的肥皂是不同的。在制胰的研磨过程中，胰中的消化酶被砂糖挤了出来，使猪脂水解为脂肪酸和甘油，脂肪酸又被碳酸钠皂化成肥皂，所以胰子具有多重的去垢能力，且对皮肤没有刺激性而有滋润性，尤其适于在北方干寒的冬季使用；另外它还适合洗涤奶迹、蛋迹、血迹等蛋白污垢。在清朝末年时，北京一地

就有 70 多家胰子店，其中的“合香楼”、“花汉冲”都是著名的胰子店。道光年间，文康所著小说《儿女英雄传》里就提到桂花胰子、玫瑰胰子等。所以在清代，胰子是中国老百姓的生活必需品。直到 20 世纪 50 年代以后，由于医药上需要的胰岛素和胰酶都得以胰腺为原料，所以胰子逐渐完全被肥皂及后来的合成洗涤剂取代了。

用碱与油脂合成的肥皂是由国外传入的。我国近代化学的启蒙学者徐寿的儿子徐华封在 19 世纪 90 年代在上海兴办了第一家肥皂厂。所以我国生产肥皂至今才不过一百余年。

[General Information]
书名=中国古代化学
作者=赵匡华著
页数=155
SS号=12657467
出版日期=2010.1

封面
版权
目录
序言
第一章　中国古代烧陶制瓷中的化学成就
一　中国制陶工艺的演进和化学成就
二　中国的古瓷及其化学成就
三　中国古代独立创制的玻璃
第二章　中国古代冶金中的化学成就
一　铜和青铜冶炼中的化学
二　中国古代首创的胆水冶铜
三　黄铜与金属锌的冶炼
四　中国古代独特的两种白铜
五　中国古代多种多样的钢铁冶炼工艺
第三章　中国炼丹术和制药学中的化学成就
一　漫谈中国炼丹术的理论思考
二　中国炼丹术中的实验设备
三　中国古代丹药化学的成就
四　硝石、硫磺与火药的发明
第四章　中国古代盐和糖的化学工艺
一　中国古代对食盐的开采与加工
二　中国古代的饴糖与蔗糖加工
第五章　中国古代酿造化学的成就
一　中国古代的酿酒化学
二　中国古代醋和酱的酿造化学
第六章　中国古代的染料与色染的化学成就